

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl. ⁸ G03F 7/004		(45) 공고일자	2004년 07월 09일
		(11) 등록번호	10-0406242
		(24) 등록일자	2003년 11월 06일
(21) 출원번호	10-1995-0037413	(65) 공개번호	10-1996-0015084
(22) 출원일자	1995년 10월 26일	(43) 공개일자	1996년 05월 22일
(30) 우선권주장	94-262790 1994년 10월 26일	일본 (JP)	
(73) 특허권자	후지 사신 필름 가부시기가미샤 일본국 가나가와켄 미나미마시라시 나카누마210번지		
(72) 발명자	마오마미토시마키 일본국시주오카켄하이바라군요시다쥬오카와시리4 후지사신필름카부시기가미샤 후지모리토루 일본국시주오카켄하이바라군요시다쥬오카와시리4 후지사신필름카부시기가미샤		
(74) 대리인	하상구, 하영욱		

심사관 : 김원숙

(54) 포지형 화학증폭 레지스트 조성물 및 그것에 사용되는 화합물의 제법

요약

(a) 활성광원 또는 방사선의 조사에 의해 산을 발생하는 화합물, (b) 물에 불용이며 알칼리 수용액에 용해 가능한 수지, (c) 산에 의해 분해할 수 있는 식(1)로 표시되는 알킬에스테르기를 보유하고, 알칼리 현상액 중에서의 용해도가 산의 작용에 의해 증대하는 분자량 3000이하의 저분자 산분해성 용해저지화합물을 함유하고 또 나트륨 및 칼륨의 함량이 각각 30ppb 이하인 포지형 화학증폭 레지스트 조성물이 개시되어 있다. 또한 상기한 화합물(a) 및 (d) 산에 의해 분해할 수 있는 식(1)로 표시되는 알킬에스테르기를 보유하고, 알칼리 현상액 중에서의 용해도가 산의 작용에 의해 증대하는 수지를 함유하고 또 나트륨 및 칼륨의 함량이 각각 30ppb이하인 포지형 화학증폭 레지스트 조성물이 개시되어 있다. 화합물 (c) 및 (d)의 제조방법이 개시되어 있다.

발명자

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술

본발명은 IC 등의 반도체 제조공정, 액정, 서멀헤드 등 회로기판의 제조, 그외 포토퍼브리케이션공정에 사용되는 포지형 화학증폭 레지스트조성물에 관한 것이며, 또 그 조성물에 함유된 소재의 제조방법에 관한 것이다.

포지형 포토레지스트조성물로서는, 일반적으로 알칼리 가용성수지와 감광물로서의 나프토퀴논디아지드화합물을 함유하는 조성물이 사용되고 있다. 예를 들어, '노블렉형 페놀수지/나프토퀴논디아지드치환화합물'로서 미국특허 3,666,473호, 미국특허 4,115,128호 및 미국특허 4,173,470호 등에, 또는 가장 전형적인 조성물로서 '크레졸알데하이드로 이루어지는 노블렉수지/트라히드록시벤조페논-1,2-나프토퀴논디아지드 술폰산에스테르'의 예가, 물론 '인트로덕션 투 마이크로리소그라피'(L.F. Thompson 'Introduction to Microlithography' ACS출판, No.2 19호, p112~121)에 기재되어 있다.

이와같은 기본적으로 노블렉수지와 퀴논디아지드화합물로 이루어지는 포지형 포토레지스트는, 노블렉수지가 플라스마에칭에 대해서 높은 내성을 제공하므로, 나프토퀴논디아지드 화합물은 용해억제제로서 작용한다. 그리고 나프토퀴논디아지드화합물은 광조사를 받으면 카르복실산을 생성하므로 용해억제능을 잃고, 노블렉수지의 알칼리 용해도를 높인다고 하는 특성을 지닌다.

이 관점에서 노블렉수지와 나프토퀴논디아지드계 감광물을 함유하는 다수의 포지형 포토레지스트가 개발, 실용화되어, 0.8~2 μ m 정도까지의 선평가공에 있어서는 충분한 성과를 나타내었다.

그러나 집적회로는 그 집적도가 더 높아져서 초LSI 등의 반도체기판의 제조에 있어서는 하프미크론(half micron)이하의 선평으로 이루어지는 초미세 패턴의 가공이 필요하게 되었다. 이 필요한 해상력을 달성하기 위해서 포토리소그라피에 사용되는 노광장치의 사용파장은 더욱 단파장화되어, 지금까지는 원자외광이나 엑시머레이저광(XeCl, KrF, ArF 등)이 검토되기에 이르렀다.

그러나 종래의 노볼락과 나프토퀴논디아지드화합물로 이루어지는 레지스트를 원자 외광이나 엑시머레이저 광을 사용한 리소그래피와 패턴형성에 사용하면, 노볼락 및 나프토퀴논디아지드의 원자외영역에 있어서의 흡수가 강하기 때문에 광이 레지스트 저부까지 도달하기 힘들게 되어, 저감도로 테이퍼된 패턴이 얻어지지 않는다.

이러한 문제를 해결하는 수단의 하나가 미국특허 4,491,628호, 유럽특허 249,139호 등에 기재되어 있는 화학종족계 레지스트조성물이다. 화학종족계 포지형 레지스트조성물은 원자외광 등의 방사선의 조사에 의해 산화광부에 산을 생성시키고, 이산을 촉매로 하는 반응에 의해, 활성방사선의 조사부와 비조사부의 현상액에 대한 용해성을 변화시켜 패턴을 기판상에 형성시키는 패턴형성재료이다.

이와같은 예로서 광분해에 의해 산을 발생하는 화합물과, 아세탈 또는 0,N-아세탈 화합물과의 조합(특개소 48-89003호), 올소에스테르 또는 마미드아세탈화합물과의 조합(특개소 51-120714호), 주쇄에 아세탈 또는 케탈기를 보유하는 폴리머와의 조합(특개소 53-133429호), 에놀에테르화합물과의 조합(특개소 55-12995호), N-아실이미노탄화합물과의 조합(특개소 55-126236호), 주쇄에 올소에스테르기를 보유하는 폴리머와의 조합(특개소 56-17345호), 제3급알킬에스테르화합물과의 조합(특개소 60-3625호), 시릴에스테르화합물과의 조합(특개소 60-10247호), 시릴에테르화합물과의 조합(특개소 60-37549호, 특개소 60-121446호) 등을 들 수 있다. 이것들은 원리적으로 양자수율이 1을 넘기 위해서 높은 감광성을 나타낸다.

유사하게 실온 경시하에서는 안정하지만, 산조제하에서 가열하므로써 분해하고, 알카리 가용화하는 계로서, 예를 들어 특개소 59-45439호, 특개소 60-3625호, 특개소 62-229242호, 특개소 63-27829호, 특개소 63-36240호, 특개소 63-250542호, Polym. Eng. Sci., 23권, 1012페이지(1983); ACS, Sym., 242권 11페이지(1984); Semiconductor World 1987년, 11월호, 91페이지; Macromolecules, 21권, 1475페이지(1988); SPIE, 920권 42페이지(1988) 등에 기재되어 있는 노광에 의해 산을 발생하는 화합물과, 제3급 또는 2급탄소(예를 들어 t-부틸, 2-시클로헥세닐)의 에스테르 또는 탄산에스테르화합물과의 조합체를 들 수 있다. 이들 계도 고감도를 지니며, 또 나프토퀴논디아지드/노볼락수지계와 비교해서 deep-UV영역에서의 흡수가 적기 때문에, 상기한 광원단파장화에 유효한 계로 사용될 수 있다.

이중에서 특히 식 [1]로 표시되는 산분해성 에스테르기를 보유하는 수지 또는 화합물을 사용한 계는, 산분해후의 알카리성 현상액에 대한 용해촉진효과가 크게 유망한 계로 기대된다. 이러한 계에 관해서는 특개평 5-181279호, 동6-51519호, 동6-83059호, 동6-167811호, 동6-194840호, 동6-230572호의 각 공보에 기재되어 있다.

상기한 포지형 화학종족계 레지스트는 알카리 가용성 수지, 방사선노광에 의해 산을 발생하는 화합물(광산발생제) 및 산과의 촉매반응에 의해 알카리 가용이 되는 용해억제화합물(산분해성 용해억제제)로 이루어지는 3성분계와, 산과의 반응에 의해 알카리 가용이 되는 기를 보유하는 수지와 광산발생제로 이루어지는 2성분계로 크게 나누어진다.

2성분계 화학종족형 포지레지스트(미국특허 4491628호)는, 주로 산분해성 기에 의해 알카리 가용성 바인더의 알카리 가용기를 보호하는 것으로 바인더의 알카리 가용성을 감소시킨다.

3성분계 화학종족형 포지레지스트(유럽특허 249139호, 특개평 2-248953호 등)의 산분해성 용해억제제는, 그 자체가 알카리 불용이며 또 바인더수지와 상호작용에 의해 바인더수지의 알카리 용해성을 방해하고 있다.

이와같이 2성분계와 3성분계의 알카리 용해억제능의 발현기구는 다른 것으로 생각된다.

또 집적회로의 고밀도화의 경향에 따라서, 반도체 제조공정에서의 수율향상의 관점에서 이들 화학종족계 레지스트조성물 중의 금속불순물 함량을 보다 더 저감시키는 것이 요구된다. 화학종족계 레지스트의 경우, 금속불순물의 전체 함유율을 단체환산으로 30ppb 이하로 하는 것이 과제로 되어 있다. 금속불순물의 증가가 레지스트 감도의 저하를 야기한다고 하는 지적이 특개평 6-175359호에 기재되어 있다.

레지스트 조성물중 금속불순물의 저감법으로서, 산성수용액으로 세정, 산성미온 교환수지 또는 킬레이트수지에서의 처리 등이 알려져 있으며, 포지형 화학종족계 레지스트의 경우, 산분해성 화합물을 함유하기 때문에, 그 처리중에서 안정성의 보호가 문제가 된다. 한편, 하기 식 [1]의 알킬에스테르기를 저분자화합물 또는 수지에 도입하는 방법으로서, 특개평 5-181279호, 특개평 6-51519호, 특개평 6-83059호, 특개평 6-167811호, 특개평 6-194840호, 특개평 6-230572호 등의 합성예에 기재되어 있는 탄산칼륨, 탄산나트륨 등의 무기염기조제하에서, 식 [1]로 표시되는 화합물과의 축합반응에 의해 실시되었다. 이것은 트리에틸아민, 디메틸아미노피리딘 등의 통상의 유기아민염기로는 축합반응이 유효하게 진행하지 않기 때문에, 결과로서 할롬, 나트륨 등의 금속불순물의 혼입이 문제가 되었다.

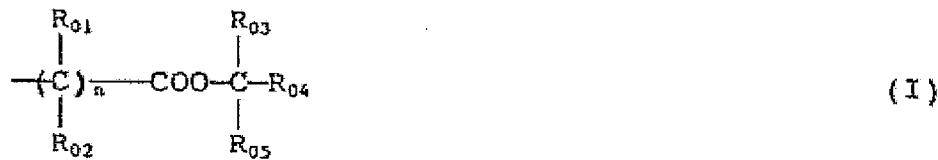
따라서 본 발명은 산분해성 알킬에스테르기를 보유하는 저분자화합물 또는 수지를 사용한 포지형 화학종족 레지스트조성물에 있어서, 특히 나트륨, 칼륨 등의 금속불순물 함량이 적은 조성물을 제공하는 것을 목적으로 한다.

본발명의 다른 목적은 그 조성물에 사용되는 산분해성 알킬에스테르기를 보유하는 저분자화합물 또는 수지의 제조방법에 있어서, 특히 나트륨, 칼륨 등의 금속불순물의 혼입을 방지하는 제조방법을 제공하는 것이다.

즉, 본 발명은 (a) 활성광원 또는 방사선의 조사에 의해 산을 발생하는 화합물,

(b) 수불용에서 알카리 수용액에 가용인 수지,

(c) 산에 의해 분해할 수 있는 식 [1]로 표시되는 알킬에스테르기를 보유하고, 알카리 현상액중에서의 용해도가 산의 작용에 의해 증대하는 분자량 3000이하의 저분자 산분해성 용해억제화합물을 함유하고 또 나트륨 및 칼륨의 함량이 각각 30ppb이하인 포지형 화학종족 레지스트조성물이다.



식중 R_{01} , R_{02} 는 각각 수소원자, 치환기를 보유해도 좋은 알킬기, 아릴기를 표시하며, $R_{03} \sim R_{05}$ 는 각각 수소원자, 치환기를 보유해도 좋은 알킬기, 시클로알킬기, 알콕시기, 아릴기, 알케닐기, 아릴알킬기를 표시하며, $R_{03} \sim R_{05}$ 중 2개가 결합해서 고리를 형성해도 된다. n 은 1~10의 정수를 표시한다.

또 본발명은 (a) 활성광원 또는 방사선의 조사에 의해 산을 발생하는 화합물,

(d) 산에 의해 분해할 수 있는 식(I)로 표시되는 알킬에스테르기를 보유하고, 알칼리 현상액중에서의 용해도가 산의 작용에 의해 증대하는 수지를 함유하고 또 나트륨 및 칼륨의 각각 30ppb이하인 포지형 화학종족 레지스트조성물이다.

또 본발명은 상기한 화합물(c)가 페놀성 수산기 또는 카르복실기를 보유하는 저분자 화합물을 식(II)의 화합물과 식(III)의 암모늄하이드록시드존재하에서, 탈산축합반응시키므로써 얻어지는 화합물인 포지형 화학종족 레지스트조성물이다.



식중 $R_{01} \sim R_{05}$ 는 식(I)의 정의와 같고; X 는 염소원자, 불소원자, 요오드원자, 옥시술폰기를 표시하며; $R_{06} \sim R_{09}$ 는 각각 수소원자, 치환기를 보유해도 좋은 알킬기, 시클로알킬기, 아릴알킬기, 알케닐기, 아릴기를 표시하며, $R_{06} \sim R_{09}$ 또는 $R_{06} \sim R_{09}$ 중 2개가 결합해서 고리를 형성해도 된다.

또 본발명은 상기한 수지(d)가 페놀성 수산기 또는 카르복실기를 보유하는 수지를 식(II)의 화합물과 식(III)의 암모늄하이드록시드존재하에서, 탈산축합반응시키므로써 얻어지는 수지인 포지형 화학종족 레지스트조성물이다.

또 본발명은 페놀성 수산기 또는 카르복실기를 보유하는 저분자 화합물을 비프로톤성 용매중에서 식(III)의 암모늄하이드록시드존재하에서 식(II)의 화합물과 가열하여 탈산축합반응시키므로써 상기한 화합물(c)를 제조하는 방법이다.

또 본발명은 페놀성 수산기 또는 카르복실기를 보유하는 수지를 비프로톤성 용매중에서 식(III)의 암모늄하이드록시드존재하에서 식(II)의 화합물과 가열하여 탈산축합반응시키므로써 상기한 수지(d)를 제조하는 방법이다.

(I)~(III)중 R_{01} , R_{02} 는 수소원자, 치환기를 보유해도 좋은 알킬기, 아릴기를 표시한다. 바람직하게는 수소원자, 메틸기, 에틸기, 프로필기, n -부틸기, n -헥실기와 같은 탄소수 1~6의 알킬기, 페닐기, 트리틸기, 나프틸기와 같은 탄소수 6~10의 아릴기를 표시하며, 더욱 바람직하게는 수소원자, 메틸기, 페닐기이다. $R_{03} \sim R_{05}$ 는 각각 수소원자, 치환기를 보유해도 좋은 알킬기, 시클로알킬기, 알콕시기, 아릴옥시기, 아릴기, 알케닐기, 아릴알킬기를 표시하며, 바람직하게는 수소원자, 상기한 알킬기, 시클로프로필기, 시클로펜틸기, 시클로헥실기, 마다만틸기와 같은 탄소수 3~10의 시클로알킬기, 메톡시기, 에톡시기, 프로폭시기, n -부톡시기, 2-메톡시에톡시기와 같은 탄소수 1~4의 알콕시기, 페녹시기, 톨릴옥시기와 같은 탄소수 6~9의 아릴옥시기, 상기한 아릴기 및 비닐기, 프로페닐기, 알릴기, 부테닐기와 같은 탄소수 2~4의 알케닐기, 벤질기, 톨릴메틸기와 같은 탄소수 7~10의 아릴알킬기를 표시하며, 더 바람직하게는 수소원자, 메틸기, 에틸기, 시클로프로필기, 메톡시기, 에톡시기, 페닐기, 톨릴기를 표시한다. 또 $R_{03} \sim R_{05}$ 중 2개가 결합해서 시클로프로필, 시클로펜틸, 시클로헥테닐, 시클로헥실, 시클로헥세닐과 같은 3~6개의 고리를 형성해도 된다.

$R_{06} \sim R_{09}$ 는 수소원자, 치환기를 보유해도 좋은 알킬기, 시클로알킬기, 아릴알킬기, 알케닐기, 아릴기를 표시하며, 바람직하게는 수소원자, 상기한 알킬기, 상기한 시클로알킬기, 상기한 알케닐기, 상기한 아릴알킬기, 상기한 아릴기를 표시한다. 더 바람직하게는 수소원자, 메틸기, 에틸기, 프로필기, n -부틸기, 벤질기, 페닐

기를 표시한다. 또 $R_{03} \sim R_{05}$ 중 2개가 결합해서 5~8개의 고리를 형성해도 된다. X는 염소원자, 불소원자, 요오드원자, 옥시술포닐기(예를 들어 토실레이트기, 메실레이트기)를 표시하며, 바람직하게는 염소원자, 불소원자이다. N은 1~10의 정수를 표시하며, 바람직하게는 1~4의 정수를 표시한다.

바람직한 치환기로서는 상기한 알킬기, 상기한 알콕시기, 할로겐원자, 아미노기, 수산기, 암모늄기, 시아노기, 니트로기, 카르복실기, 알콕시카르보닐기를 들 수 있다.

본 발명의 레지스트 조성물은 나트륨 및 칼륨의 함유량이 30ppb 이하이다. 이와같이 금속불순물함량의 저감은 종래 촉매로서 사용되고 있었던 탄산나트륨이나 탄산칼륨을 사용하지 않고도 식(III)의 암모늄하이드록시드를 존재시키므로써, 식(II)과 -OH기, -COOH기를 보유하는 화합물 또는 수지와와의 축합반응이 효율적으로 실시되기 때문이다.

이것은 식(III)의 암모늄하이드록시드가 상술한 트리메틸아민, 디메틸아미노피리딘 등의 유기아민염기와는 다른 반응기서를 보유하고 있기 때문에 축합반응이 효율적으로 진행된다고 생각된다.

본 발명의 3성분계 포지형 감광성 조성물에 있어서, 산분해성 용해저지화합물로서, 그 구조중의 산분해성기 사이가 어느 일정한 거리 이상 떨어진 경우에 용해저지성이 크게 증가한다.

또 알칼리 가용성수지로서 폴리(p-히드록시스티렌)수지를 사용한 경우, 일반적으로 알칼리 용해속도가 크기 때문에, 용해저지효율이 저하되는 데도 불구하고, 상기한 산분해성 용해저지화합물을 조합시키므로써 충분한 용해저지성을 발현한다.

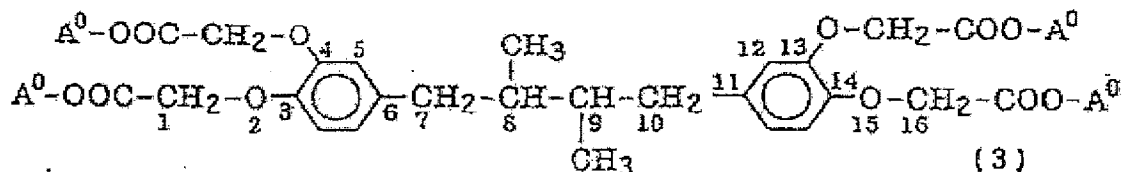
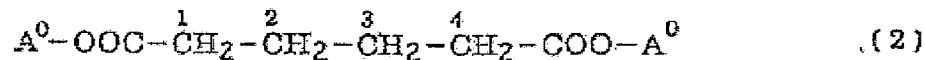
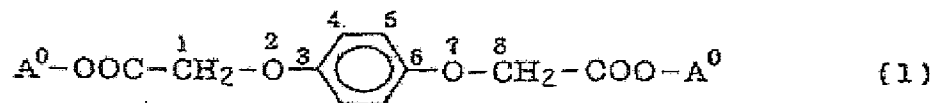
또 일반적으로 산분해성기를 보유하는 용해저지화합물 또는 수지에 있어서, 산분해성기의 종류에 따라서는 그 열분해 온도가 크게 저하된다. 단 산분해성기로서 본 발명의 알킬에스테르기를 사용한 경우, 열분해온도가 고위에서 유지된다(예를 들어 t-부틸에스테르체에서 약 160°C). 또 t-부틸에스테르기를 보유하는 용해저지화합물은 t-부틸에스테르기의 도입량을 높게 해도, 레지스트용재료의 용해성은 양호하다. 이하 본 발명에 사용되는 화합물 및 방법에 관해서 상세하게 설명한다.

(A) 산분해성 용해저지화합물(본발명(c)의 화합물)

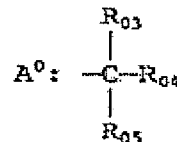
화합물(c)에 사용되는 산분해성 용해저지화합물은, 그 구조중에 식(1)의 알킬에스테르기를 적어도 2개 보유하며, 식(1)의 에스테르부위[-COO-C(R_{03})(R_{04})(R_{05})]간의 거리가 가장 먼 위치에 있어서, 그 에스테르부위를 제외하고 결합원자를 적어도 8개, 바람직하게는 적어도 10개, 더욱 바람직하게는 14개 경유하는 화합물 또는 식(1)의 알킬에스테르기를 적어도 3개 보유하며, 그 에스테르기 사이의 거리가 가장 먼 위치에 있어서, 에스테르기를 제외하고 결합원자를 적어도 7개, 바람직하게는 적어도 9개, 더욱 바람직하게는 13개 경유하는 화합물이다.

본 발명에 있어서 산분해성 용해저지화합물(c)가 식(1)의 알킬에스테르기를 3개이상, 바람직하게는 4개이상 보유하는 경우, 또 그 알킬에스테르기를 2개 보유하는 것에 있어서도, 그 알킬에스테르기가 서로 어떤 일정한 거리 이상으로 떨어진 경우, 알칼리 가용성수지에 대한 용해저지성이 현저하게 향상된다.

또 본 발명에 있어서의 에스테르부위 사이의 거리는 그 에스테르부위를 제외하고, 경유결합원자수로 표시된다. 예를 들어, 이하의 화합물(1)의 경우, 에스테르부위 사이의 거리는 결합원자 8개이고, 화합물(2)에서는 결합원자 4개, 화합물(3)에서는 결합원자 16개이다.



에스테르부위 : $-COO-A^0$,



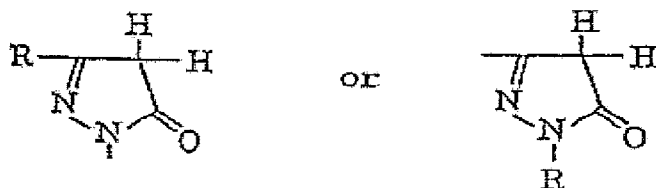
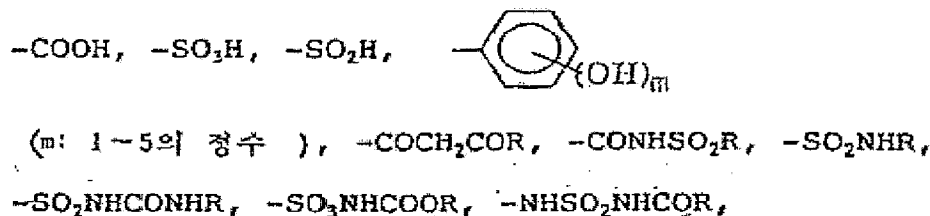
본 발명은 본발명(c)의 화합물의 저함량중 적어도 10mol%, 바람직하게는 30mol%, 더욱 바람직하게는 50mol%는 알칼리 가용성기를 의도적으로 잔존시킨 화합물이 바람직하다.

알칼리 가용성기의 함유량은 식(1)의 알킬에스테르기함유 용해저지화합물중 평균알칼리 가용성기의 수 NS와 평균의 그 알킬에스테르기의 수 NB로 표시한 NS/(NB+NS)로 표시된다. 알칼리 가용성기의 양으로서는,

$0.01 \leq NS/(NB+NS) \leq 0.75$ 가 바람직하다. 더욱 바람직하게는 $0.1 \leq NS/(NB+NS) \leq 0.50$ 이다. 특히 바람직

하계는 용해저지화합물 1분자중의 알카리 가용성기의 수(NIS)와 그 알킬에스테르기(NIB)의 비가, $0.1 \leq \text{NIS}/(\text{NIB}+\text{NIS}) \leq 0.5$ 인 구성성분을 용해저지화합물 전중량의 50중량% 이상 함유하는 경우이다.

후술하는 현상액에 의해서 알카리 가용성기가 기능하기 위해서, 산분해성결합으로 보호되는 알카리 가용성기 및 잔존시키는 알카리 가용성기는, pKa가 12이하의 기가 바람직하다. 바람직한 알카리 가용성기로서 페놀성 수산기, 카복실산기, 이미드기, N-히드록시이미드기, N-술폰이미드기, 술폰아미드기, N-술폰일우레탄기, N-술폰일우레이도기, 또는 활성메틸렌기 등을 보유하는 기를 들 수 있으며, 보다 구체적으로는 이하의 예를 들 수 있다.



(R: 알킬기 또는 아릴기)

이들 기는 1분자중에 혼합되어 도입되어도 된다. 단, 바람직한 알카리 가용성기가 이들 구체예에 한정되지는 않는다.

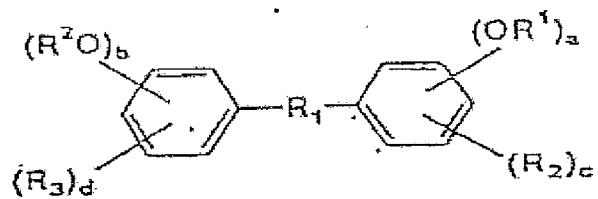
또 본발명의 식(1)의 알킬에스테르기함유 용해저지화합물은 1개의 벤젠고리상에 복수개의 그 알킬에스테르기를 보유하고 있어도 좋지만, 바람직하게는 1개의 벤젠고리상에 1개의 그 알킬에스테르를 보유하는 골격으로 구성되는 화합물이다. 본발명의 알킬에스테르기함유 용해저지화합물의 분자량은 3000이상이고, 바람직하게는 500~3000, 더욱 바람직하게는 1000~2500이다.

식(1)로 표시되는 알킬에스테르기의 에스테르부위[$-\text{COO}-\text{C}(\text{R}_a)(\text{R}_b)(\text{R}_c)$]로서는, 바람직하게는 t-부틸에스테르기, t-펜틸에스테르기, t-헥실에스테르기, 1-시클로헥세닐에스테르기, 2-시클로프로필-2-프로필에스테르기, 2-페닐-2-프로필기, 1-메톡시에틸에스테르기, 테트라하드로피라닐에스테르기이고, 특히 바람직하게는 t-부틸에스테르기이다.

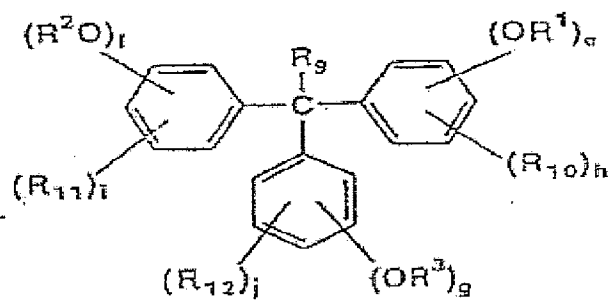
바람직하게는 특개평 1-289946, 특개평 1-289947호, 특개평 2-2560호, 특개평 3-128959호, 특개평 3-158855호, 특개평 3-179353호, 특개평 3-191351호, 특개평 3-200251호, 특개평 3-200252호, 특개평 3-200253호, 특개평 3-200254호, 특개평 3-200255호, 특개평 3-259149호, 특개평 3-279958호, 특개평 3-279959호, 특개평 4-1650호, 특개평 4-1561호, 특개평 4-11260호, 특개평 4-12356호, 특개평 4-12357호, 특개평 4-271343호, 특개평 5-45869호, 특개평 5-158233호, 특개평 5-224409호, 특개평 5-257275호, 특개평 5-297581호, 특개평 5-297583호, 특개평 5-309197호, 특개평 5-303200등의 명세서에 기재된 폴리히드록시화합물의 페놀성 매기의 일부 또는 전부를 상기한 식(II)로 표시한 화합물과 식(III)의 화합물의 존재 하에서 탈산축합반응시키므로써 얻어지는 화합물이 함유된다.

특히 바람직하게는 특개평 1-289946호, 특개평 3-128959호, 특개평 3-158855호, 특개평 3-179353호, 특개평 3-200251호, 특개평 3-200252호, 특개평 3-200255호, 특개평 3-259149호, 특개평 3-279958호, 특개평 4-1650호, 특개평 4-11260호, 특개평 4-12356호, 특개평 4-12357호, 특개평 5-224409호, 특개평 5-297581호, 특개평 5-297583호, 특개평 5-309197호, 특개평 5-303200의 명세서에 기재된 폴리히드록시 화합물을 사용한 것을 들 수 있다.

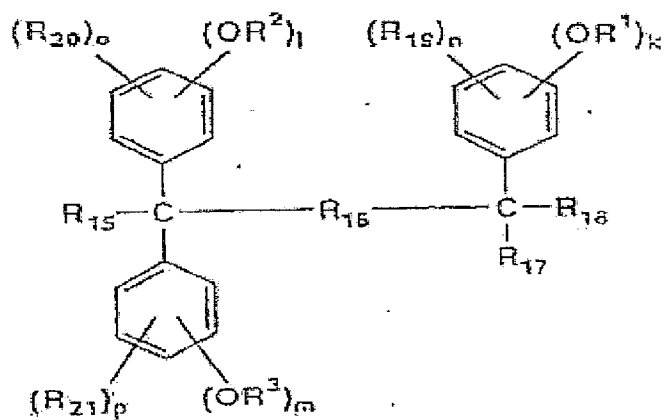
보다 구체적으로는 일반식 [IV] ~ [XIX]로 표시되는 화합물을 들 수 있다.



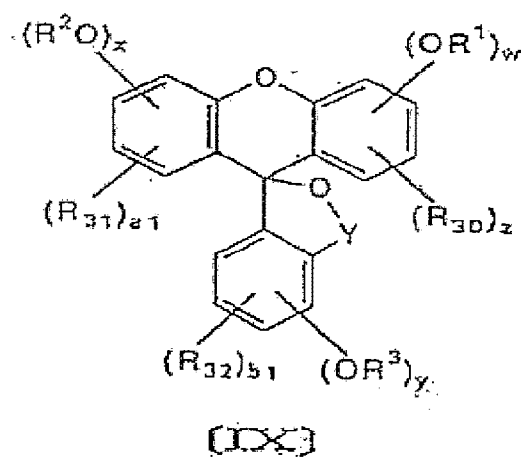
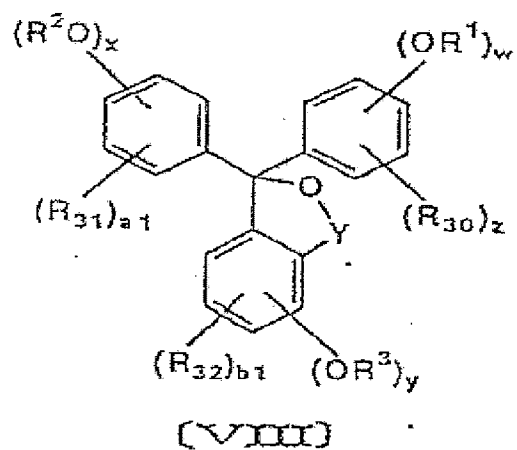
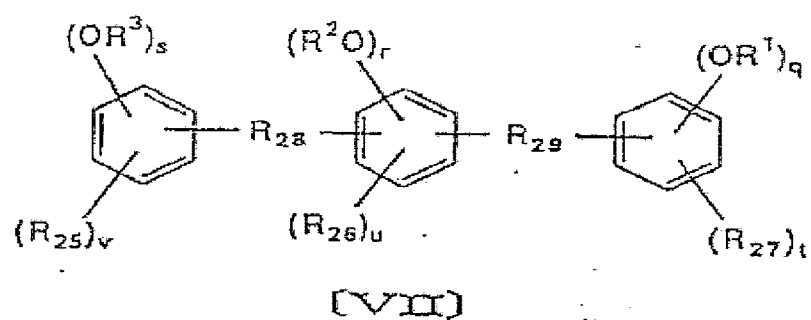
[IV]

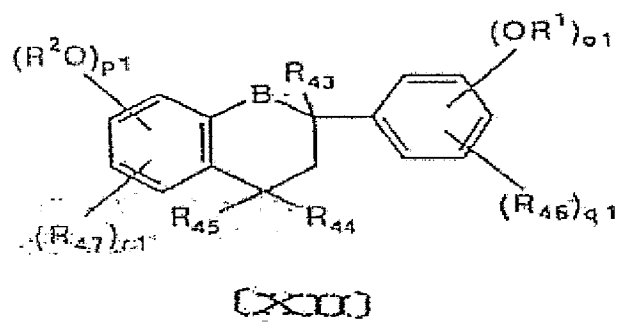
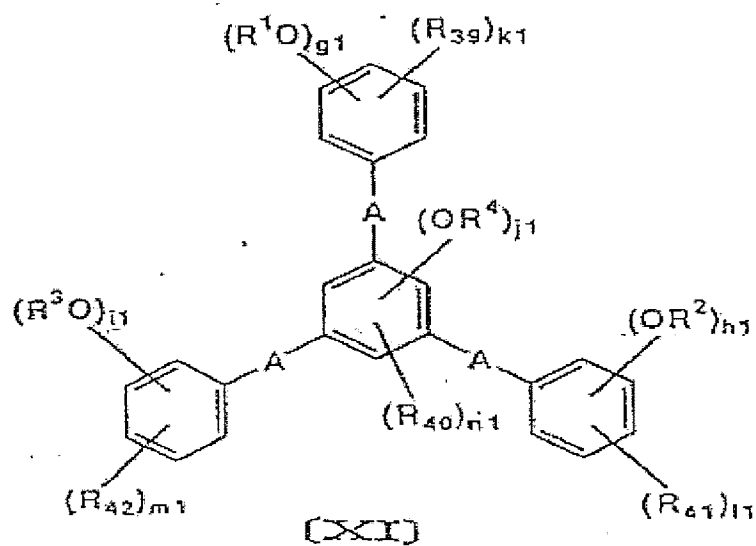
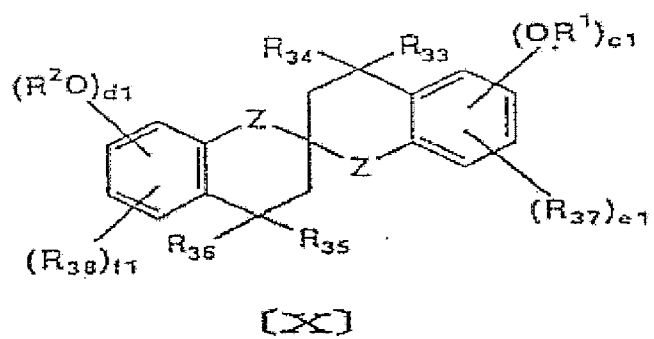


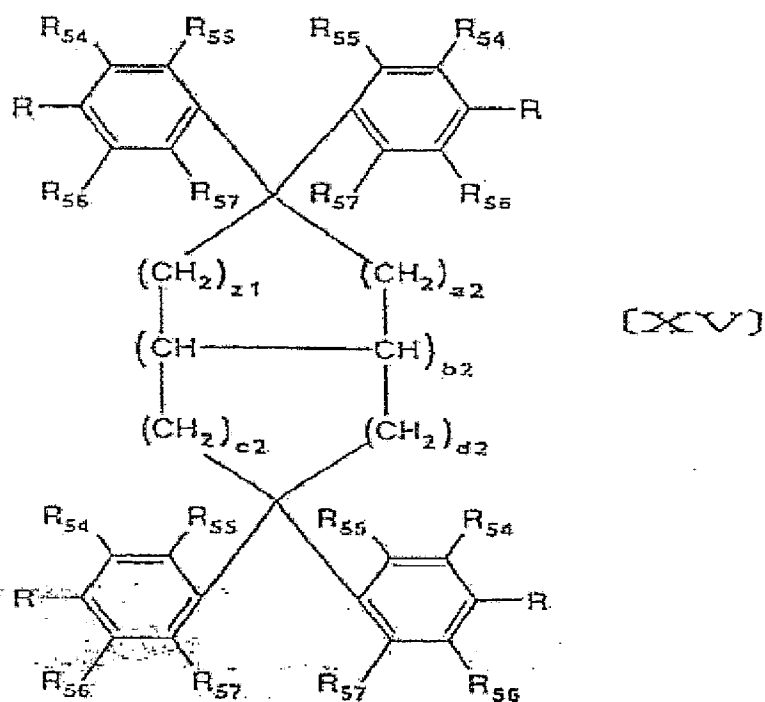
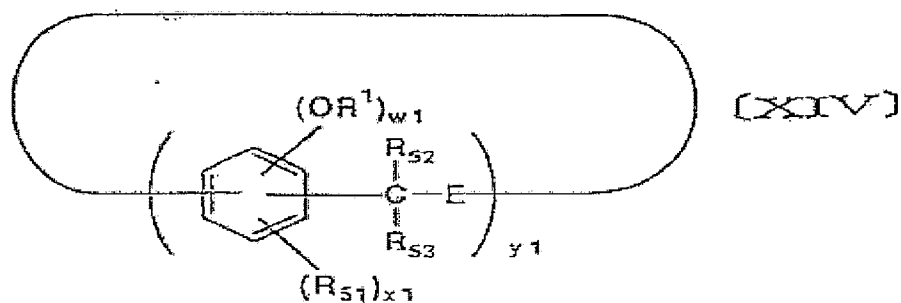
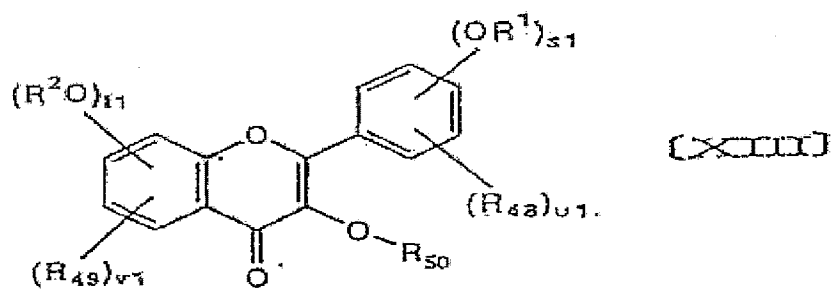
[V]



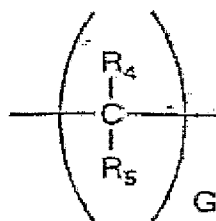
[VI]







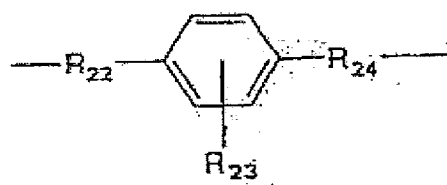
식중 동일하거나 달라도 좋은 R^1 , R^2 , R^3 , R^4 는 수소원자, $-C(R_{61})(R_{62})-COO-C(R_{63})(R_{64})(R_{65})$; R_1 은 $-CO-$, $-COO-$, $-NHCONH-$, $-NHCOO-$, $-O-$, $-S-$, $-SO-$, $-SO_2-$, $-SO_3-$ 또는



(식중 G는 2~6, 단 G가 2인 경우 R_4 , R_5 중 적어도 하나는 알킬기, R_4 , R_5 는 동일하거나 달라도 좋으며, 수소원자, 알킬기, 알콕시기, -OH, -COOH, -CN, 할로겐원자, -R₆-COOR₇, 또는 -R₆-OH(식중 R₆은 알킬렌기, R₇은 수소원자, 알킬기, 아릴기 또는 아릴알킬기를 표시한다);

R_2 , R_3 , $R_8 \sim R_{12}$, R_{15} , $R_{17} \sim R_{21}$, $R_{25} \sim R_{27}$, $R_{30} \sim R_{32}$, $R_{37} \sim R_{42}$, $R_{45} \sim R_{46}$ 및 R_{51} 은 동일하거나 달라도 좋으며, 수소원자, 수산기, 알킬기, 알콕시기, 아실기, 아실록시기, 아릴기, 아릴옥시기, 아릴알킬기, 아릴알콕시기, 할로겐기, 니트로기, 카르복실기, 시아노기 또는 -N(R₁₆)(R₁₇)(R₁₈, R₁₉)는 수소원자, 알킬기 또는 아릴기이다);

R_{16} 은 단결합, 알킬렌기 또는



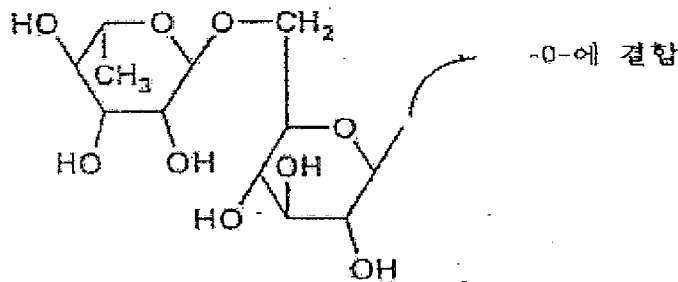
R_{22} , R_{24} 는 동일하거나 달라도 좋으며, 단결합, 알킬렌기 또는 -O-, -S-, -CO-, 카르복실기, R_{23} 은 수소원자, 알킬기, 알콕시기, 아실기, 아실록시기, 아릴기, 니트로기, 수산기, 수산기, 시아노기 또는 카르복실기;

R_{25} , R_{26} 는 동일하거나 달라도 좋으며, 메틸렌, 저급알킬치환 메틸렌기, 할로메틸렌기 또는 할로알킬기;

R_{33} , R_{36} 는 동일하거나 달라도 좋으며, 수소원자 또는 알킬기;

$R_{43} \sim R_{45}$ 는 동일하거나 달라도 좋으며, 수소원자, 알킬기, 알콕시기, 아실기 또는 아실옥시기;

R_{50} 은 수소원자 또는



R_{52} , R_{53} 는 동일하거나 달라도 좋으며, 수소원자, 저급알킬기, 저급할로알킬기 또는 아릴기;

R_{54} , R_{57} 은 동일하거나 달라도 좋으며, 수소원자, 수산기, 할로겐원자, 니트로기, 시아노기, 카르보닐기, 알킬기, 알콕시기, 할콕시카르보닐기, 아릴알킬기, 아릴알콕시기, 아실기, 아실옥시기, 알케닐기, 알케닐알콕시기, 아릴기, 아릴알콕시기 또는 아릴알콕시카르보닐기, 단 각 4개의 동일 기호의 치환기는 동일한 기호 될 수 없다;

Y는 -CO- 또는 -SO₂-;

Z, B는 단결합 또는 -O-;

A는 메틸렌기, 저급알킬치환 메틸렌기, 할로메틸렌기, 또는 할로알킬기;

E는 단결합 또는 옥시메틸렌기;

a~z, a1~y1이 복수일 경우 ()내의 기는 동일하거나 또는 달라도 좋다;

$a \sim q, s, t, v, g1 \sim i1, k1 \sim m1, o1, q1, s1, u1$ 은 0 또는 1~4의 정수;

$r, u, w, x, y, z, a1 \sim f1, p1, r1, t1, v1 \sim x1$ 은 0 또는 1~4의 정수;

$j1, n1, z1, a2, b2, c2, d2$ 는 0 또는 1~3의 정수;

$z1, a2, c2, d2$ 중 적어도 1개 이상은 1이상;

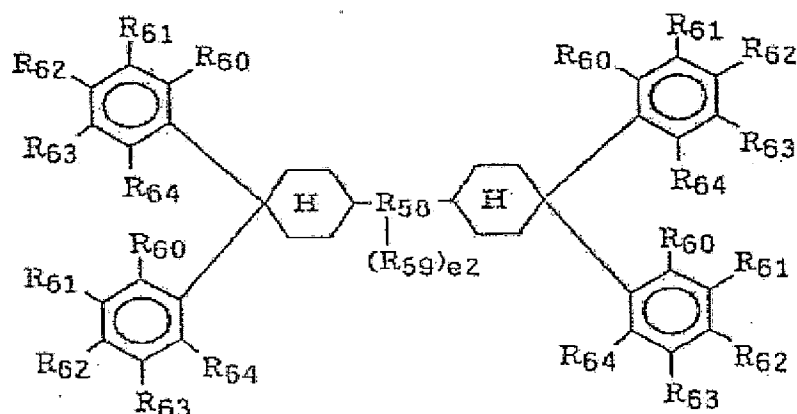
$y1$ 은 3~8의 정수;

$(a+b), (e+f+g), (k+l+m), (q+r+s), (w+x+y), (c1+d1), (g1+h1+i1+j1), (o1+p1), (s1+t1) \geq 2$;

$(j1+n1) \leq 3$;

$(r+u), (w+z), (x+a1), (y+b1), (c1+e1), (d1+f1), (p1+r1), (t1+v1), (x1+w1) \leq 4$, 일반식(VIII)의 경우는 $(w+z), (x+a1) \leq 5$;

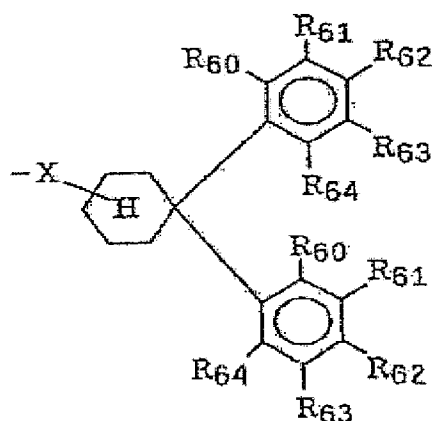
$(a+c), (b+d), (e+f), (f+i), (g+j), (k+n), (l+o), (m+p), (q+t), (s+v), (g1+k1), (h1+l1), (i1+m1), (o1+q1), (s1+u1) \leq 5$ 를 표시한다.



(XVI)

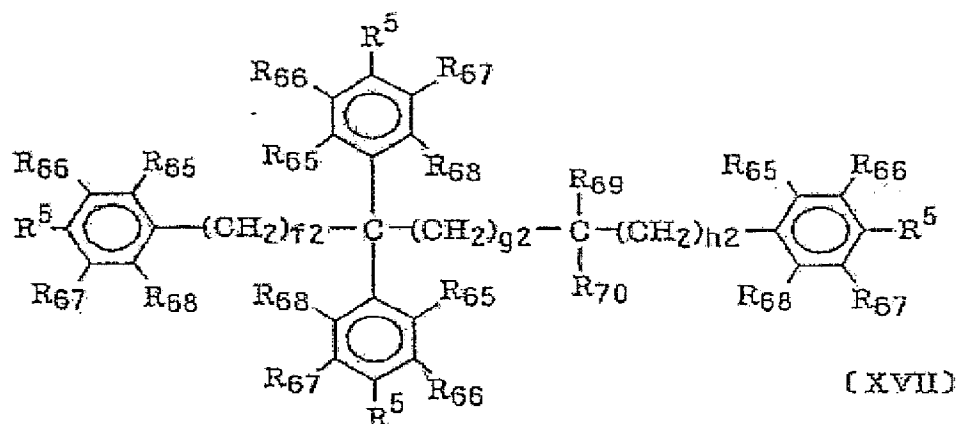
여기서, R_{58} 은 유기기, 단결합, $-S-$, $-SO-$ 또는 $\begin{array}{c} O \\ | \\ -S- \\ | \\ O \end{array}$

R_{59} 은 수소원자, 1가 유기기 또는



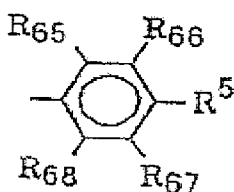
$R_{60} \sim R_{64}$ 은 동일하거나 달라도 좋으며, 수소원자, 수산기, 할로겐원자, 알킬기, 알콕시기, 알케닐기 또는 $-O-C(R_{61})(R_{62})-COO-C(R_{63})(R_{64})(R_{65})$ 기, 단 적어도 2개는 $-O-C(R_{61})(R_{62})-COO-C(R_{63})(R_{64})(R_{65})$ 기이다. 또 각 4~6개의 동일 기호의 치환기는 동일한 기가 아니어도 된다;

e2는 0~1을 표시한다.

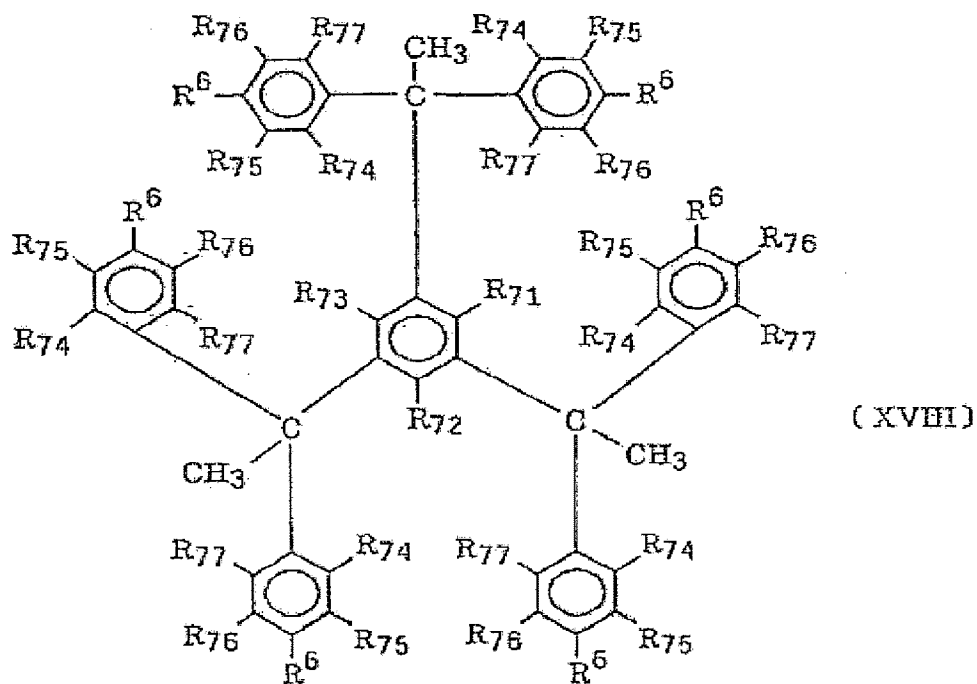


R₆₅~R₆₈은 동일하거나 달라도 좋으며, 수소원자, 수산기, 할로겐원자, 알킬기, 알콕시기 또는 알케닐기 단, 각 4~6개의 동일 기호의 치환기는 동일한 기가 아니어도 된다:

R₆₉, R₇₀은 수소원자, 알킬기 또는

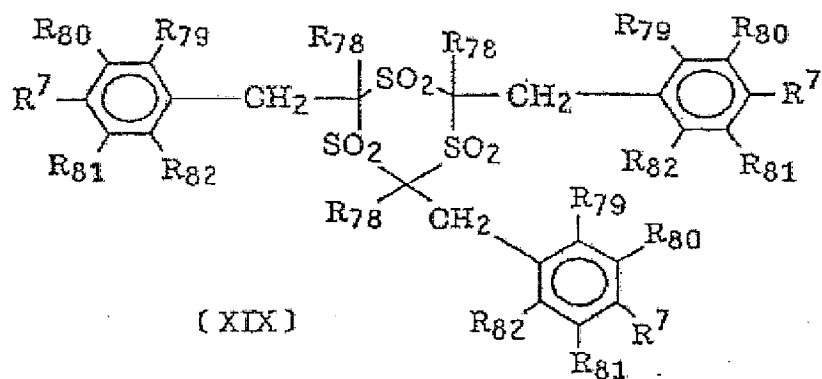


R^{*}는 적어도 2개의 -O-C(R₆₁)(R₆₂)-COO-C(R₆₃)(R₆₄)(R₆₅)기이고, 그 외는 수소원자 또는 수산기이며, f2, g2, h2는 0 또는 1~5의 정수를 표시한다.



R₇₁~R₇₇은 동일하거나 달라도 좋으며, 수소원자, 수산기, 할로겐원자, 알킬기, 알콕시기, 니트로기, 알콕시 카르보닐기, 알케닐기, 아릴기, 아릴알킬기, 아릴카르보닐기, 아실옥시기, 아실기, 아릴옥시기, 또는 아릴알 옥시기, 단 각 6개의 동일 기호의 치환기는 동일한 기가 될 수 없다:

R^6 는 적어도 2개의 $-O-C(R_{61})(R_{62})-COO-C(R_{63})(R_{64})(R_{65})$ 기이고, 그 외는 수소원자 또는 수산기를 표시한다.

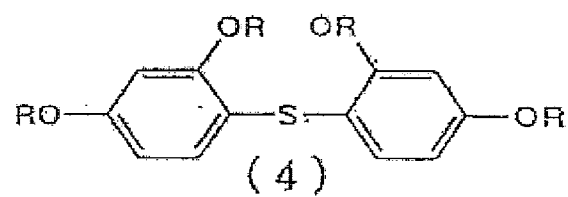
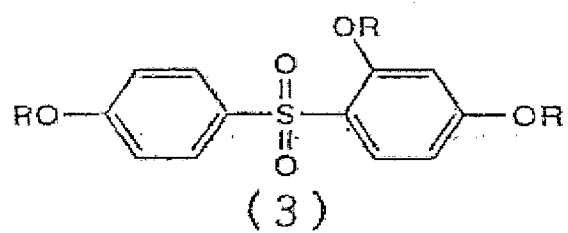
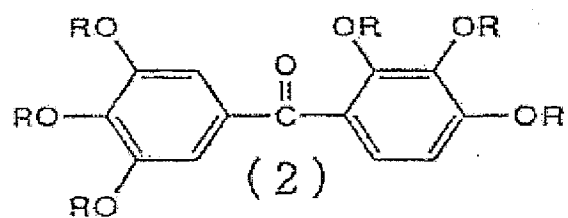
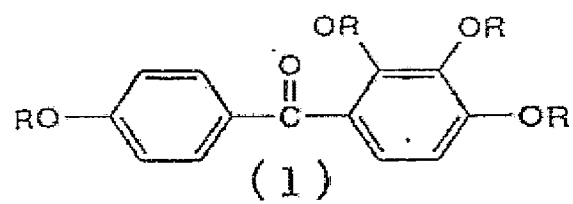


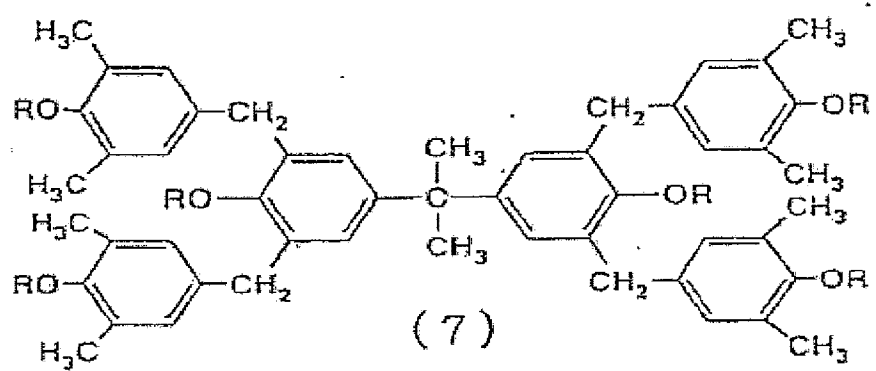
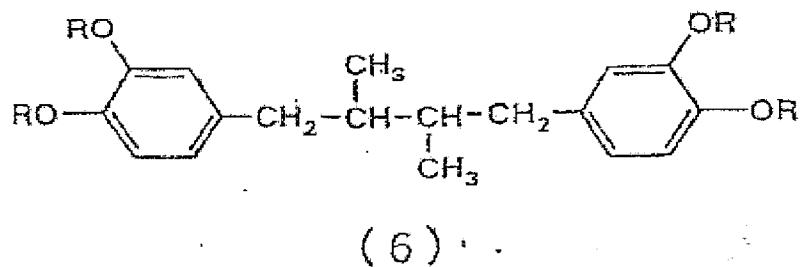
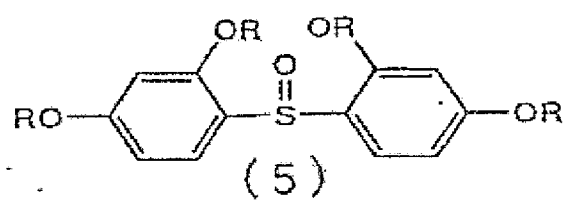
은 수소원자 또는 알킬기, 단 전부 동일하지 않아도 된다:

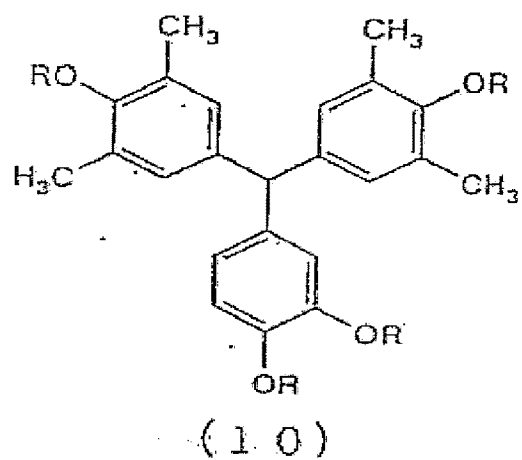
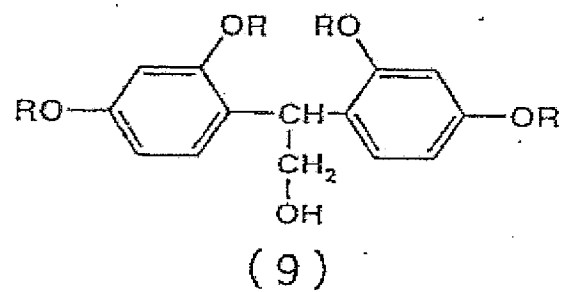
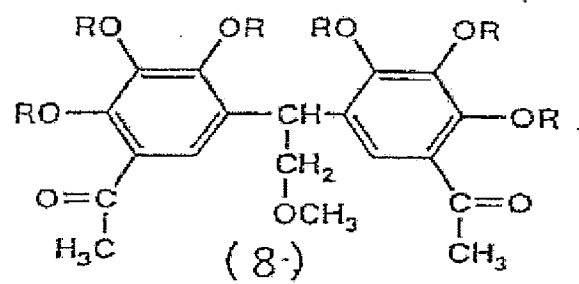
$R_{61} \sim R_{65}$ 은 수소원자, 수산기, 할로겐원자, 알킬기 또는 알콕시기 단, 각 3개의 동일 기호의 치환기는 동일한 기가 아니어도 된다:

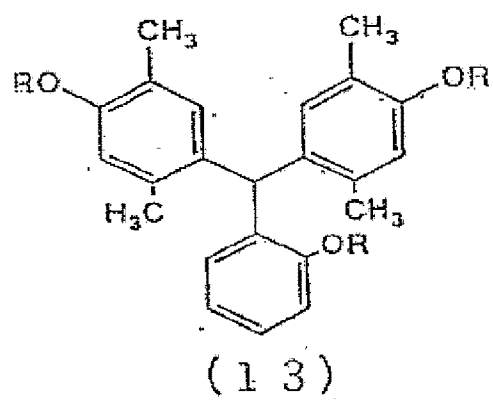
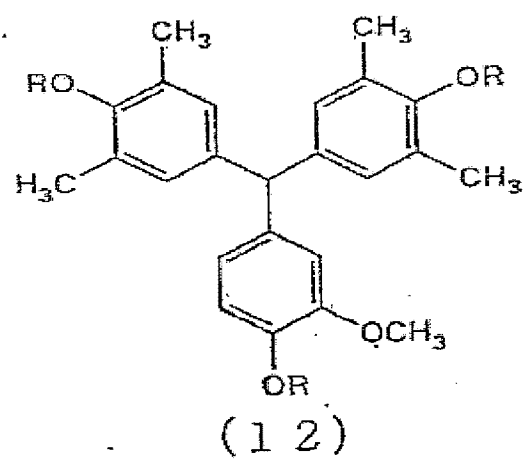
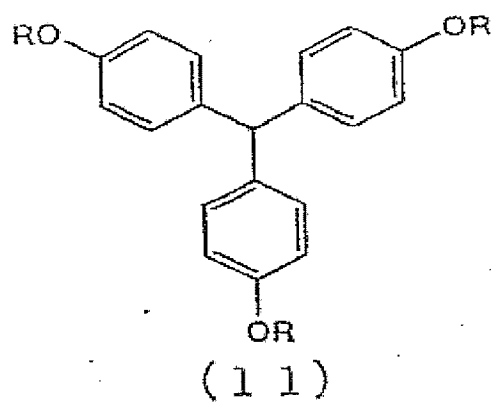
R^7 는 적어도 2개의 $-O-C(R_{71})(R_{72})-COO-C(R_{73})(R_{74})(R_{75})$ 기이고, 그 외는 수소원자 또는 수산기를 표시한다.

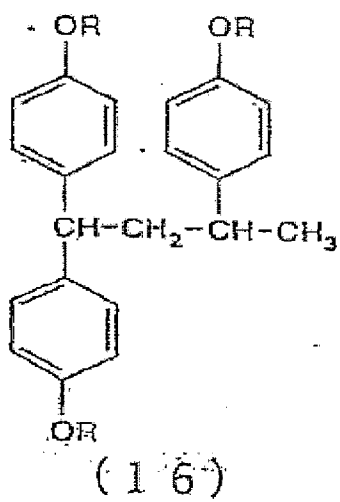
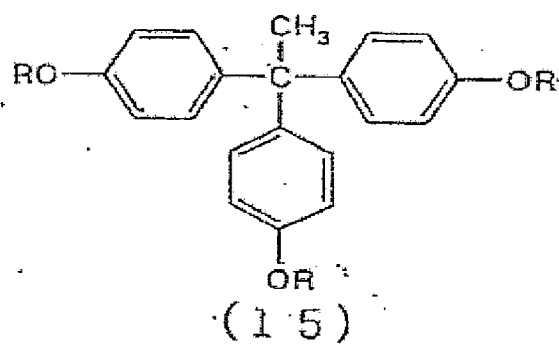
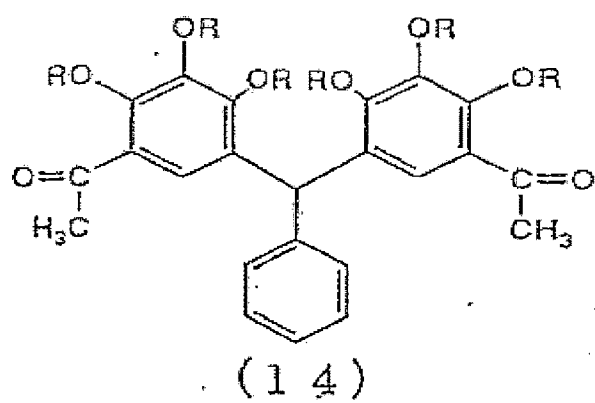
바람직한 화합물의 구체예를 이하에 나타낸다.

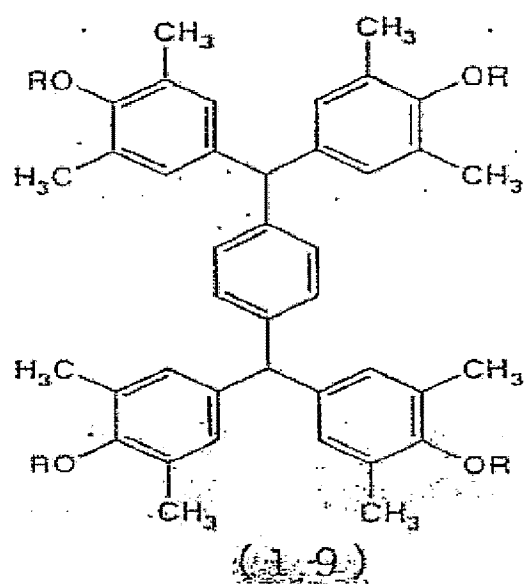
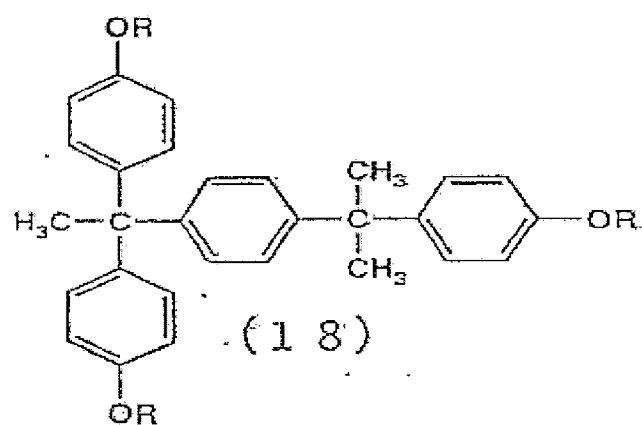
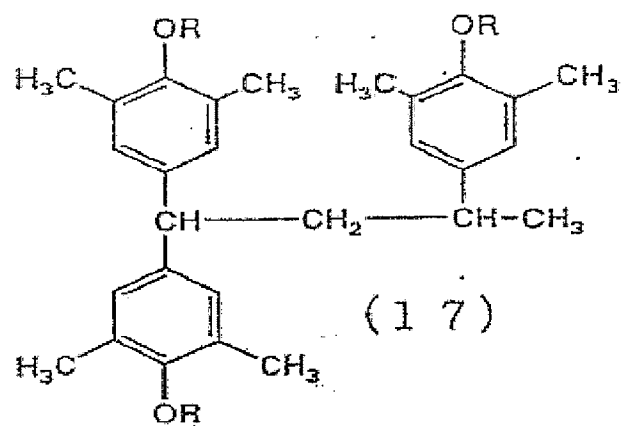


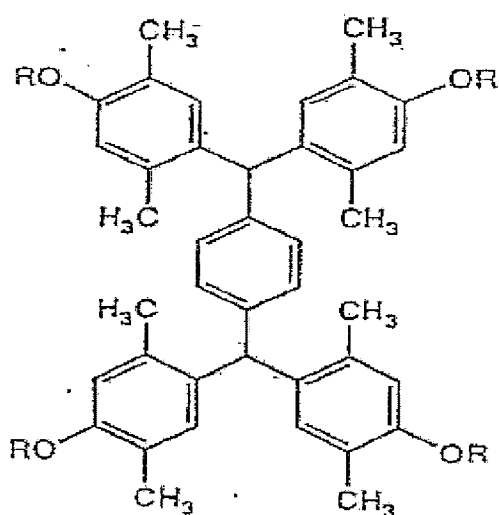




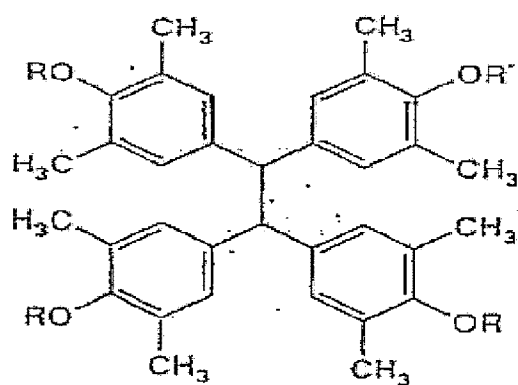




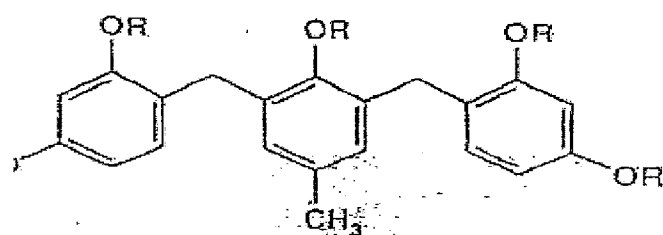




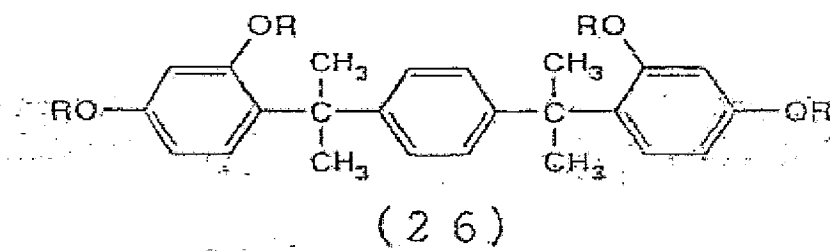
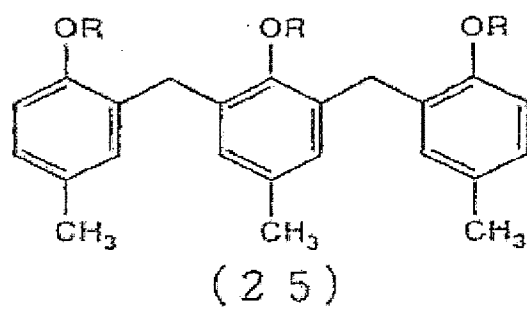
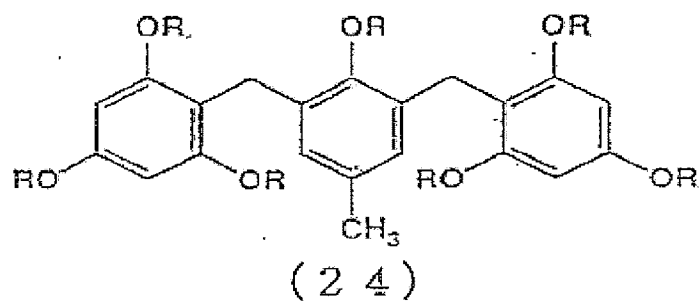
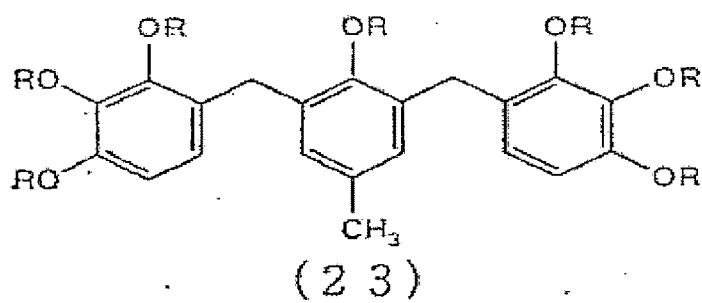
(20)

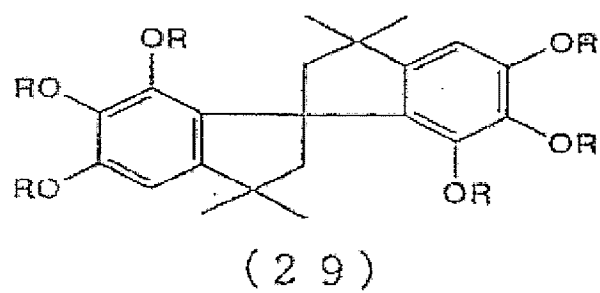
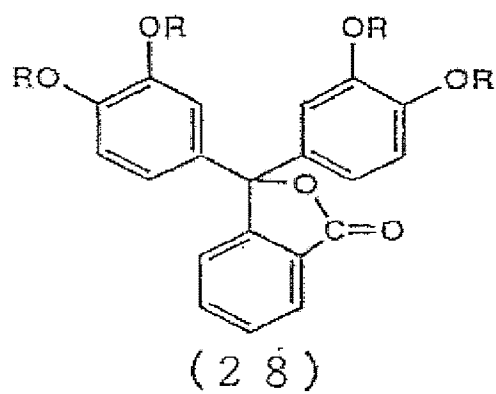
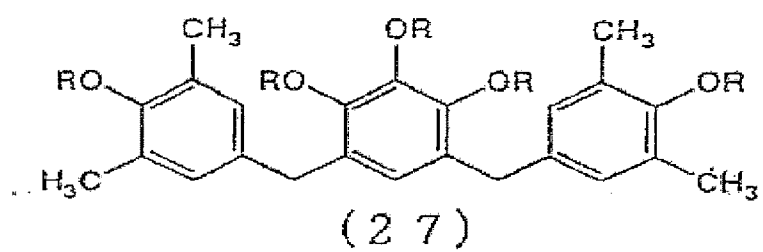


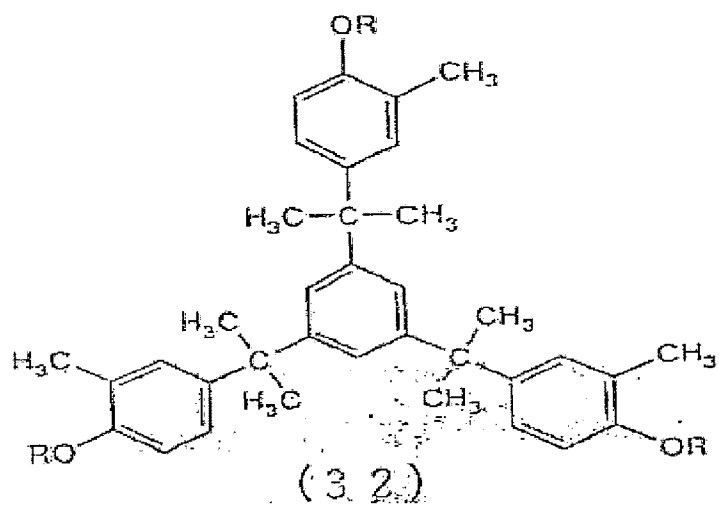
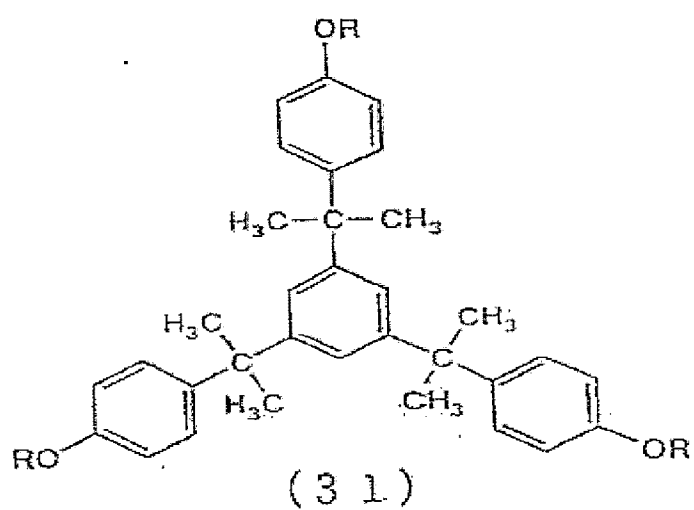
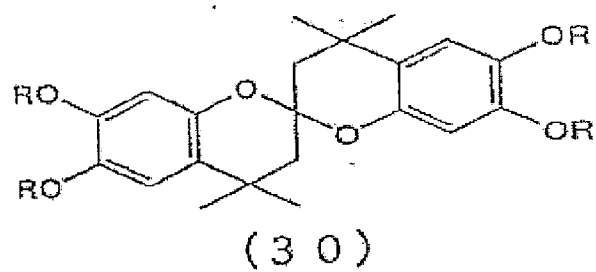
(21)

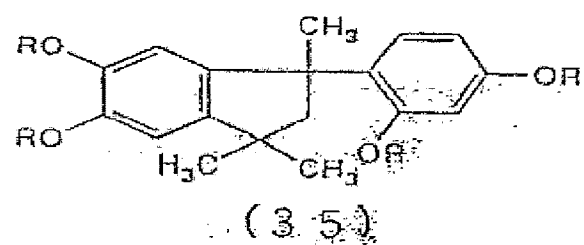
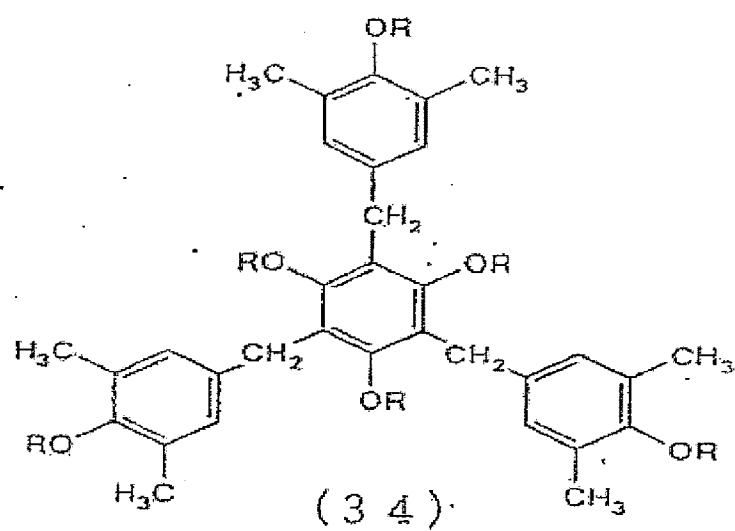
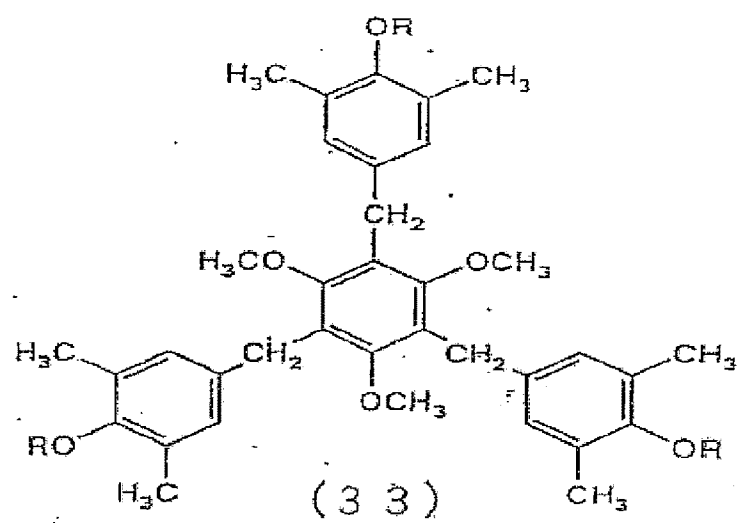


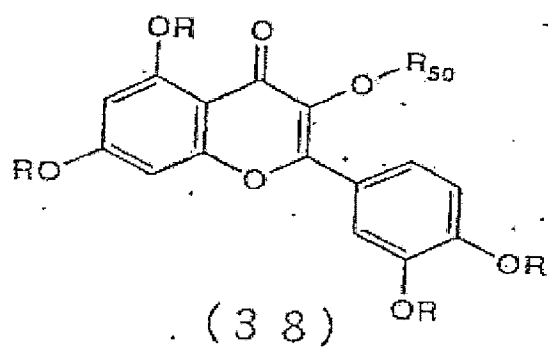
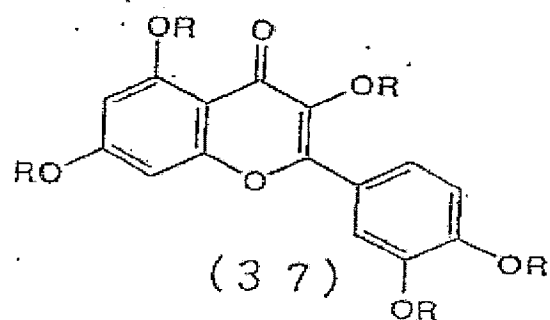
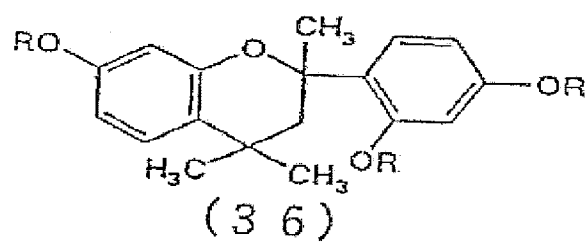
(22)



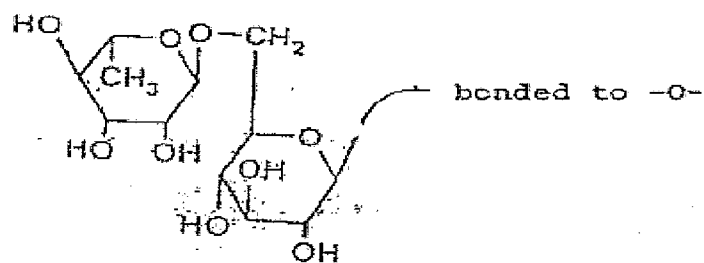


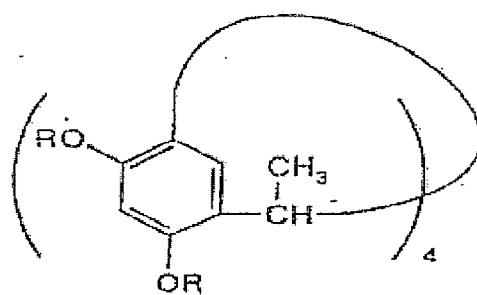




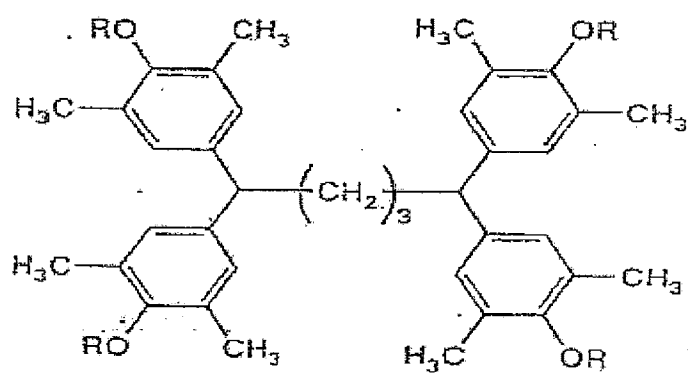


provided that R₅₀ is:

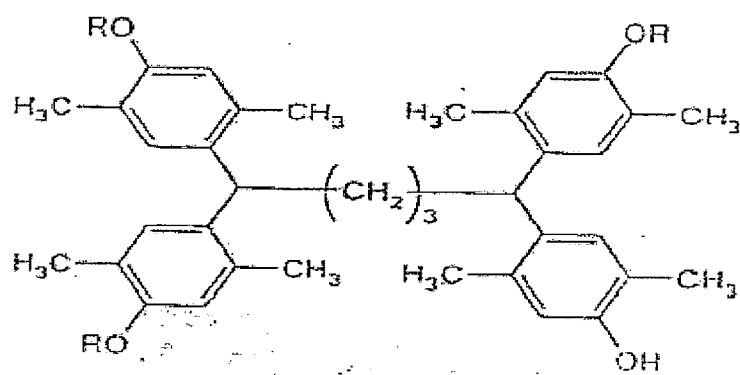




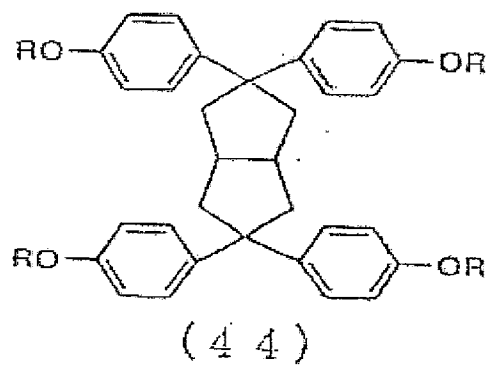
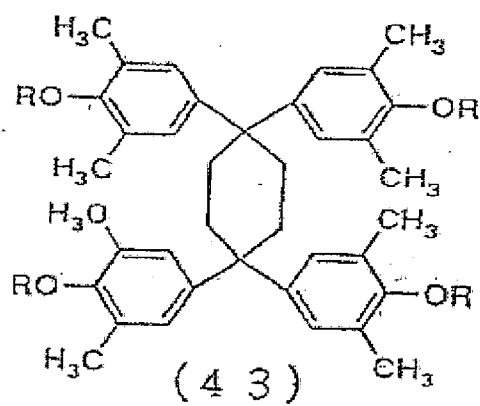
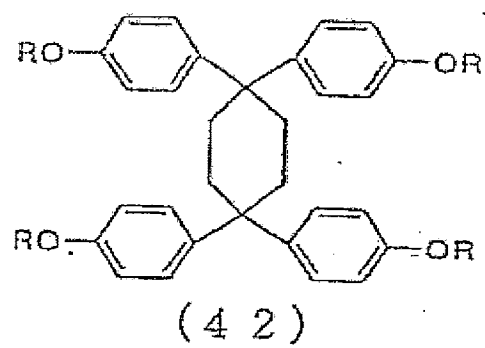
(3 9)

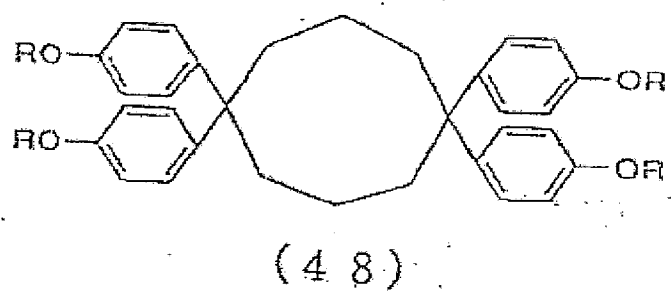
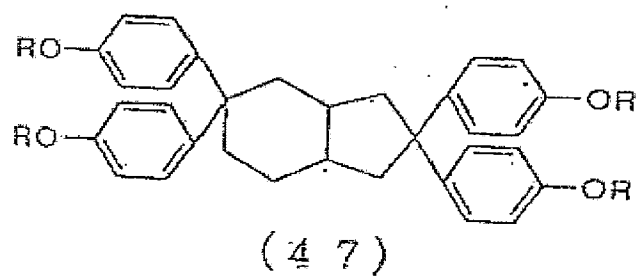
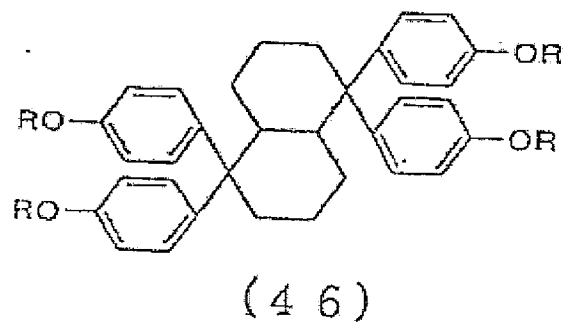
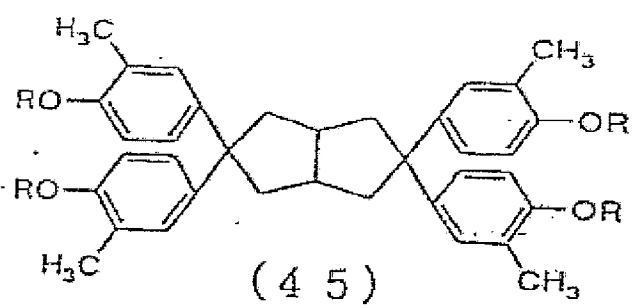


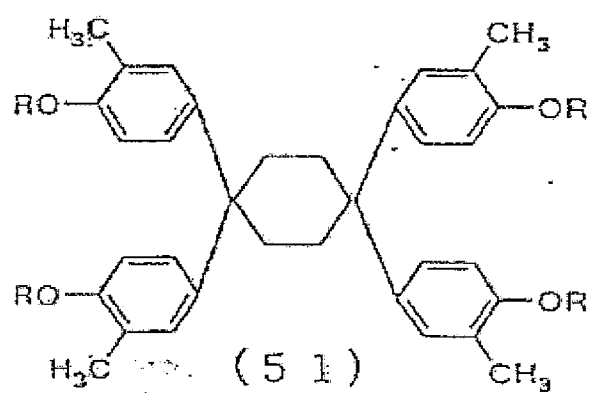
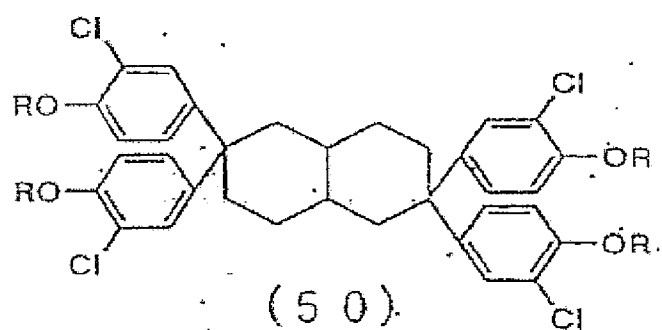
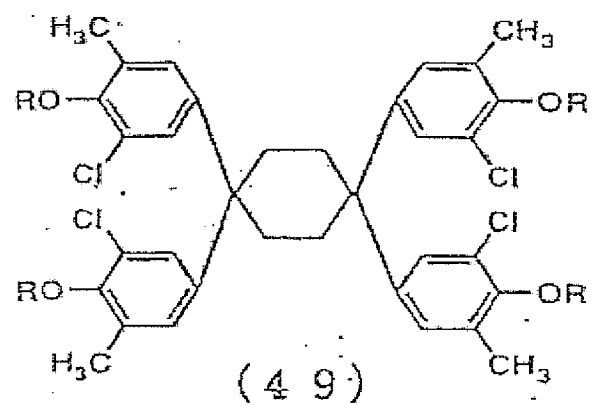
(4 0)

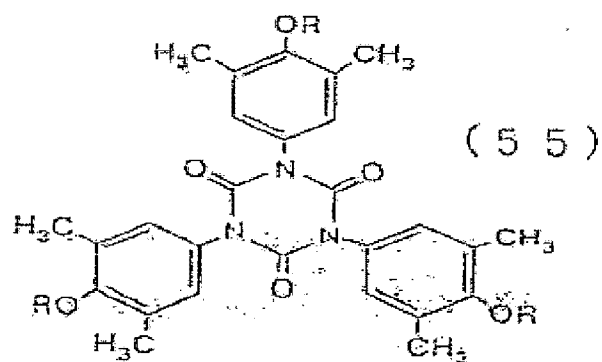
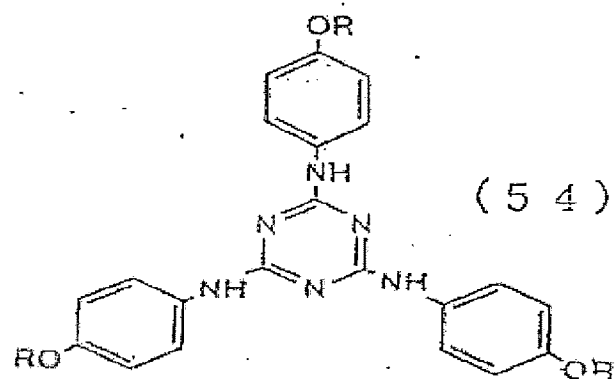
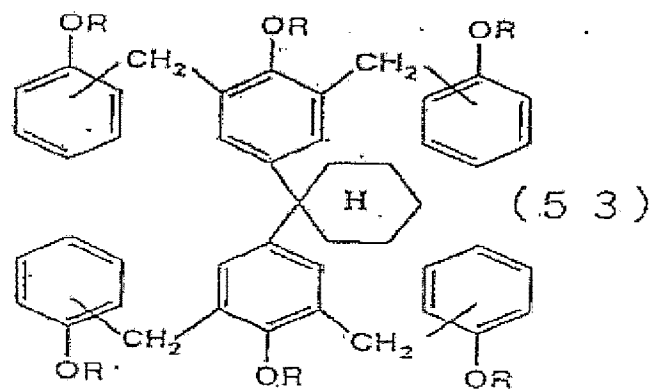
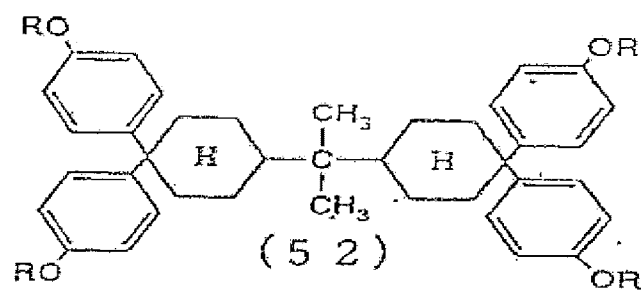


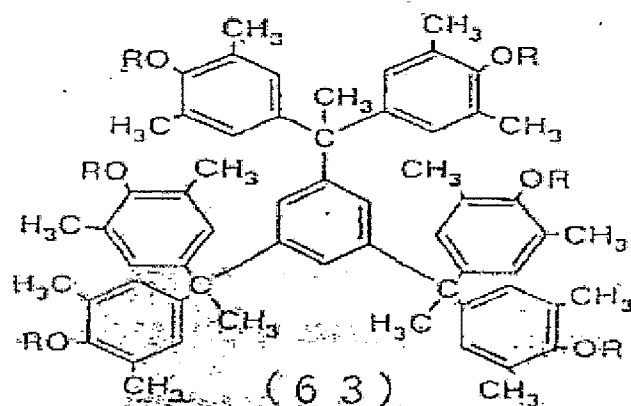
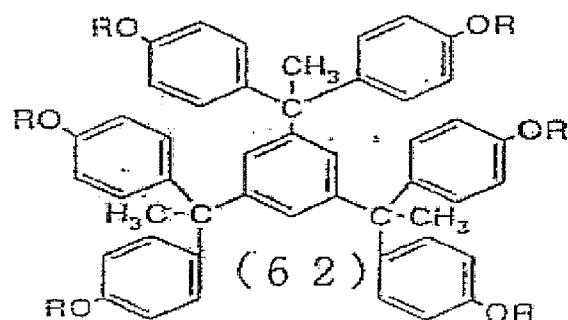
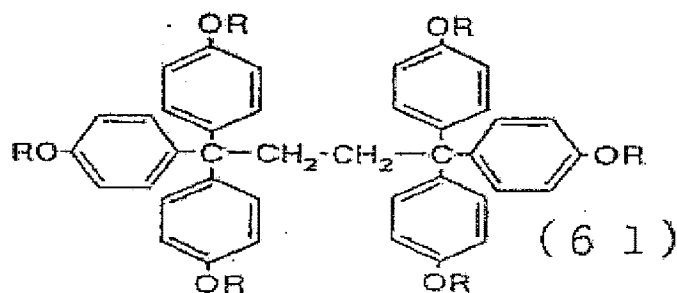
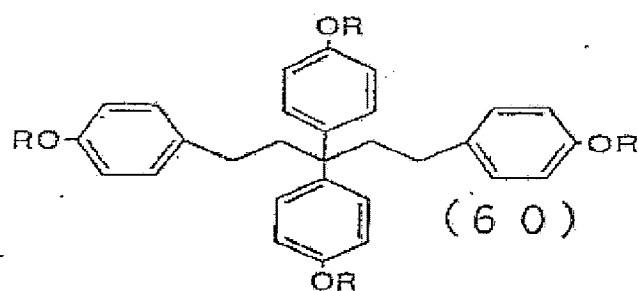
(4 1)











화합물(1)~(63)중 R은 $-\text{CH}_2-\text{COO}-\text{C}_6\text{H}_5$ 또는 수소원자를 표시한다. 단 적어도 2개 또는 구조에 따라서 3개는 수소원자 이외의 기미고, 용해저지화합물중 평균산분해성기의 NB수, 평균알카리가용성기의 수를 NS로 한 경우 $0.01 \leq \text{NS}/(\text{NB}+\text{NS}) \leq 0.75$ 이다. 화합물(c)에 사용되는 화합물의 첨가량은 레지스트 조성물 전중량(용매를 제외)을 기준으로서 3~50중량%이고, 바람직하게는 5~35중량%의 범위이다.

또 본발명(c)에 사용되는 화합물을 2종 이상 혼합하여 사용해도 된다. 본발명(c)의 화합물을 사용한 본발명의 레지스트 조성물중 나트륨, 칼륨함량은, 각각 30ppb이하, 바람직하게는 20ppb이하, 보다 바람직하게는 15ppb이하, 보다더 바람직하게는 10ppb이하이다.

(B) 수용액에서 알칼리 수용액에 가용인 수지(이하, 알칼리 가용성 수지로 칭한다)(본발명(b)의 화합물)

본발명에 사용되는 알칼리 가용성수지로서는, 예를 들어 노불락수지, 수소화노불락수지, 아세톤피로칼콜수지, *o*-, *m*-, *p*-폴리히드록시스티렌수지, 수소화폴리히드록시스티렌, 할로겐 또는 알킬치환 폴리히드록시스티렌, 히드록시스티렌-N-치환말레이미드공중합체, *o/p*- 및 *m/p*-히드록시스티렌공중합체, 폴리히드록시스티렌의 수산기에 대한 일부 0-알킬화물(즉 에테르체, 예를 들어 5~30몰%의 0-메틸화물, 0-(1-메톡시)-1-에틸화물, 0-(1-에톡시)-1-에틸화물, 0-(2-에톡시)-2-프로필화물, 0-2-테트라히드로피라닐화물, 0-(*t*-부톡시)카르보닐메틸화물 등) 또는 0-아실화물(즉 에스테르체, 카아보네이트체, 예를 들어 5~30몰%의 0-아세틸화물, 0-(*t*-부톡시)카르보닐화물 등), 스티렌-무수말레산공중합체, 스티렌히드록시스티렌공중합체, α -메틸스티렌히드록시스티렌공중합체, 카르복실기함유 메타크릴계수지 및 그 유도체를 들 수 있지만, 이것들에 한정되지 않는다.

특히 바람직한 알칼리 가용성수지는, 노불락수지, *o*-, *m*-, *p*-폴리히드록시스티렌수지 및 이들의 공중합체, 알킬치환 폴리히드록시스티렌, 폴리히드록시스티렌의 일부 0-알킬화물 또는 0-아실화물, 스티렌히드록시스티렌공중합체, α -메틸스티렌히드록시스티렌공중합체이다. 그 노불락수지는 소정의 모노머를 주성분으로 하며, 산성촉매의 존재하에서 알데히드류와 부가축합시켜서 얻어진다.

소정의 모노머로서 페놀, *m*-크레졸, *p*-크레졸, *o*-크레졸 등의 크레졸류, 2,5-크실레놀, 3,5-크실레놀, 3,4-크실레놀, 2,3-크실레놀 등의 크레졸류, *m*-에틸페놀, *p*-에틸페놀, *o*-에틸페놀, *p*-*t*-부틸페놀, *p*-옥틸페놀, 2,3,5-트리메틸페놀 등의 알킬페놀류, *m*-메톡시페놀, *p*-메톡시페놀, 2-메톡시-4-메틸페놀, *m*-메톡시페놀, *p*-메톡시페놀, *m*-프로폭시페놀, *p*-프로폭시페놀, *m*-부톡시페놀, *p*-부톡시페놀 등의 알콕시페놀류, 2-메틸-4-이소프로필페놀 등의 비스알킬페놀, *m*-클로로페놀, *p*-클로로페놀, *o*-클로로페놀, 디히드록시비페닐, 비스페놀A, 페닐페놀, 레조르시놀, 나프톨 등의 히드록시방향족화합물을 단독 또는 2종 이상 혼합해서 사용할 수 있지만, 이것들에 한정되는 것은 아니다.

알데히드류로서는, 예를 들어 포름알데히드, 파라포름알데히드, 아세트알데히드, 프로피온알데히드, 벤즈알데히드, 페닐아세트알데히드, α -페닐프로필알데히드, *p*-페닐프로필알데히드, *o*-히드록시벤즈알데히드, *m*-히드록시벤즈알데히드, *p*-히드록시벤즈알데히드, *o*-클로로벤즈알데히드, *m*-클로로벤즈알데히드, *p*-클로로벤즈알데히드, *o*-니트로벤즈알데히드, *m*-니트로벤즈알데히드, *p*-니트로벤즈알데히드, *o*-메틸벤즈알데히드, *m*-메틸벤즈알데히드, *p*-메틸벤즈알데히드, *p*-에틸벤즈알데히드, *p*-*t*-부틸벤즈알데히드, 푸르푸랄, 클로로알데히드 및 이것들의 아세탈체, 예를 들어 클로로아세트알데히드디에틸아세탈 등을 사용할 수 있으며, 이것들중 포름알데히드를 사용하는 것이 바람직하다.

이들 알데히드류는 단독 또는 2종 이상 조합해서 사용될 수 있다.

산성촉매로서는 염산, 황산, 포름산, 옥살산 등을 사용할 수 있다.

이렇게 얻어진 노불락수지의 중량평균분자량은 1000~30000의 범위인 것이 바람직하다. 1000미만에서는 미노광부에 있어서 현상후 막두께가 커지고, 30000를 초과하면 현상속도가 감소된다. 특히 바람직한 것은 2000~20000의 범위이다.

또 노불락수지 이외의 상거한 폴리히드록시스티렌 및 그 유도체, 공중합체의 중량 평균분자량은 2000이상, 바람직하게는 5000~20000, 보다 바람직하게는 10000~100000이다. 또 레지스트막의 내열성을 향상시키는 관점에서는 250000이상이 바람직하다.

여기서 중량평균분자량은 겔침투크로마토그래피의 폴리스티렌환산치를 가지고 정의된다.

본발명에 있어서의 이들 알칼리 가용성수지는 2종류 이상 혼합해서 사용해도 된다. 알칼리 가용성수지의 사용량은 감광성조성물의 전중량(용매는 제외)을 기준으로 50~97중량%, 바람직하게는 60~90중량%이다.

(C) 환성광선 또는 방사선의 조사에 의해 산을 발생하는 화합물(본발명(a)의 화합물)

본발명에서 사용되는 환성광선 또는 방사선의 조사에 의해 분해되어 산을 발생하는 화합물로서는, 광카티온중합의 광개시제, 광라디칼중합의 광개시제, 색소류의 광소색제, 광변색제 또는 마이크로렌지스트 등으로 사용되고 있는 공지의 광에 의해 산을 발생하는 화합물 및 그것들의 혼합물을 적당하게 선택해서 사용할 수 있다.

예를 들어 S.I. Chlesinger, Photoqr. Sci. Eng. 18,387(1974) 및 T.S. Bal et al. Polymer, 21, 423(1980)등에 기재된 디아조늄염, 미국특허 4,069,066호, 등 4,069,056호, 등 Re 27992, 특개평 4-305049호 등에 기재된 암모늄염, D.C. Necker et al, Macromolecules, 17, 2468(1984), C.S. Wen et al., Teh. Proc. Conf. Rad Curing ASIA, p. 478, Tokyo(Oct., 1988) 및 미국특허 4,069,055 및 4,069,056호 등에 기재된 포스포늄염, J.V. Crivello et al, Macromolecules, 10(6), 1307(1977), Chem. & Eng. News, Nov. 28, p.31-(1988), 유럽특허 104,143, 미국특허 339,049, 등410,201, 특개평 2-150848 및 등2-296514호 등에 기재된 요오드염, J.V. Crivello et al, Polymer J. 17, 73(1985), J.V. Crivello et al., J. Org. Chem., 43, 3055(1978), W.R. Watt et al., J. Polymer sci., polymer chem. Ed., 22, 1798(1984), J.V. Crivello et al., Polymer Bull., 14, 279 (1985), J.V. Crivello et al., Macromolecules 14(5) 1141 (1981), J.V. Crivello et al., J.Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 17, 2877 (1979), 유럽특허 370,693, 등3,902,114, 등233,567, 등279,433, 등279,422, 미국특허 4,933,377, 등161,811, 등410,201, 등339,049, 등4,760,013, 등4,734,444, 등2,833,827, 독일특허 2,904,626, 등3,604,580, 등 3,604,581호 등에 기재된 술포늄염, J.V. Crivello et al., Macromolecules 10(6) 1307 (1977), J.V. Crivello et al., J.Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 17, 1047(1979)등에 기재된 셀레늄염, C.S. Wen et al., Teh. Proc. Conf. Rad. Curing ASIA, p. 478, Tokyo (Oct., 1988) 등에 기재된 온늄염, 미국특허 3,905,815, 특개소 46-4605, 특개소 48-36281, 등55-32070, 등60-239736, 등61-169835, 등61-168937, 등62-58241, 등62-212401, 등63-70243, 등63-298339 등에 기재된 유기할로겐화물, K. Meier et al., J. Rad. Curing, 13(4), 26 (1986), T.P. Gill et al., Inorg. Chem., 19, 3007 (1980), D. Astruc, Acc. Chem. Res., 19(12), 377 (1986) 및 특개평 2-161445 등에 기재된 유기금속/할로겐화물, S. Hayase et al., J. Polymer Sci., 25, 753 (1987); E. Reichmanis et al., J. Polymer Sci., Polymer

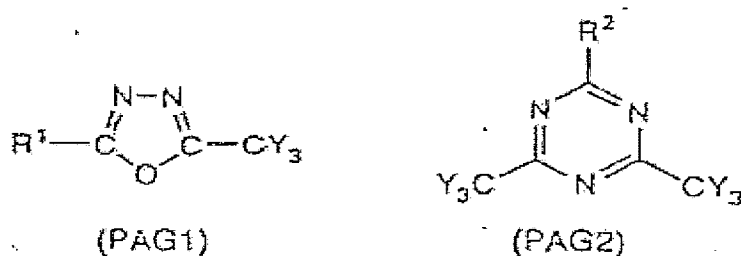
Chem. Ed., 23, 1 (1985). Q.Q. Zhu et al., J. Photochem., 36,85,39, 317 (1987). B. Amit et al., Tetrahedron Lett., (24) 2205 (1973). D.H.R. Barton et al., J. Chem. Soc., 3571, (1965). P. M. Collins et al., J. Chem. Soc., Perkin I, 1695(1975). M. Rudinstein et al., Tetrahedron Lett., (17), 1445(1975). J. W. Woiker et al., J. Am. Chem. Soc., 110, 7170(1988). S. C. Busman et al., J. Imaging Technol., 11(4), 191(1985). H. M. Houlihan et al., Macromolecules, 21, 2001(1988). P. M. Collins et al., J. Chem. Soc., Chem. Commun., 532(1972). S. Hayase et al., Macromolecules, 18, 1799(1985). E. Reichmanis et al., J. Electrochem. Soc., Solid State Sci. Technol., 130(6), F. M. Houlihan et al., Macromolecules, 21, 2001(1988), 유럽특허 0,290,750; 046,083, 156,535, 271,851, and 0,388,343, 미국특허 3,901,710, 4,181,531, 특개소 60-198538, 동 53-133022 등에 기재된 0-니트로벤질형 보호기를 보유하는 광산발생제, M. Tunooka et al., Polymer Preprints Japan, 35(8), G. Berner et al., J. Rad. Curing, 13(4), W. J. Mijs et al., Coating Technol., 55(697), 45(1983). Akzo, H. Adachi et al., Polymer Preprints, Japan, 37(3), 유럽특허 0,199,672, 동 84,515, 동 199,672, 동 044,115, 동 0,101,122, 미국특허 4,618,564, 동 4,371,605, 동 4,431,774, 특개소 64-18143, 동 2-245756, 동 4-365048 등에 기재된 이미노술폰네이트로 대표되는 광분해해서 술폰산을 발생하는 화합물; 특개소 61-166544 등에 기재된 디술폰화합물을 들 수 있다.

또 이들 광에 의해 산을 발생하는 기, 또는 화합물을 폴리머의 주쇄 또는 측쇄에 도입한 화합물, 예를 들면 M.E. Woodhouse et al., J. Am. Chem. Soc., 104, 5586(1982). S.P. Pappas et al., J. Imaging Sci., 30(5), 218(1986). S. Kondo et al., Makromol. Chem., Rapid Commun., 9, 625(1988). Y. Yamada et al., Makromol. Chem., 152,153,163(1972). J.V. Crivello et al., J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 17, 3845(1979), 미국특허 3,849,137, 독일특허 3,914,407, 특개소 63-26653, 동 55-164824, 동 62-69263, 동 63-146038, 동 63-163452, 동 62-153853, 동 63-146029 등에 기재된 화합물을 사용할 수 있다.

또 V.N.R. Pillai, Synthesis, (1)-, 1(1980). A. Abadet al., Tetrahedron Lett., (47) 4555(1971) D.H.R. Barton et al., J. Chem. Soc., (C), 329(1970), 미국특허 779,778, 유럽특허 126,712 등에 기재된 광에 의해 산을 발생하는 화합물도 사용할 수 있다.

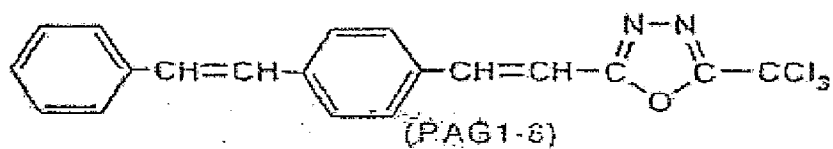
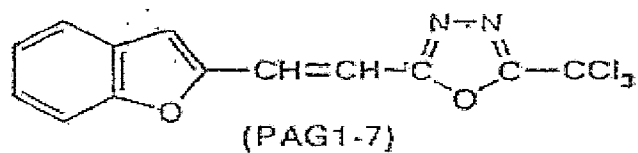
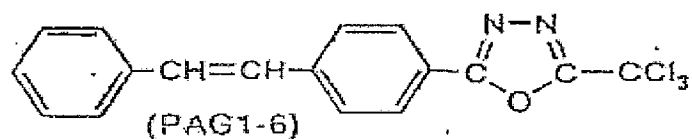
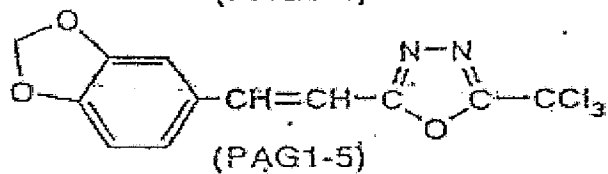
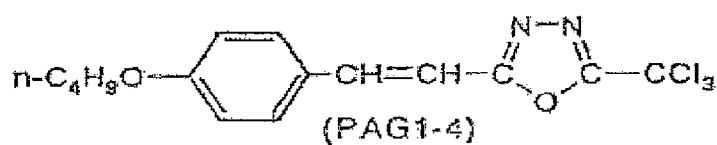
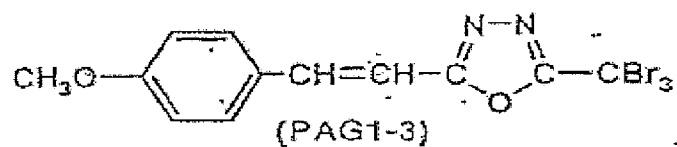
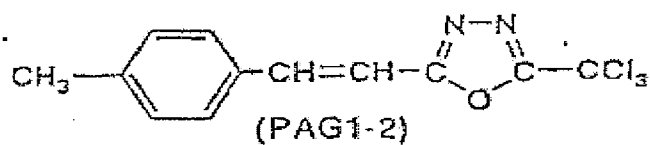
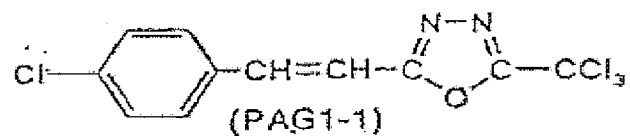
상기한 광성광선 또는 방사선의 조사에 의해 산을 발생하는 화합물중에서, 특히 유효하게 사용되는 것에 관해서 이하에 설명한다.

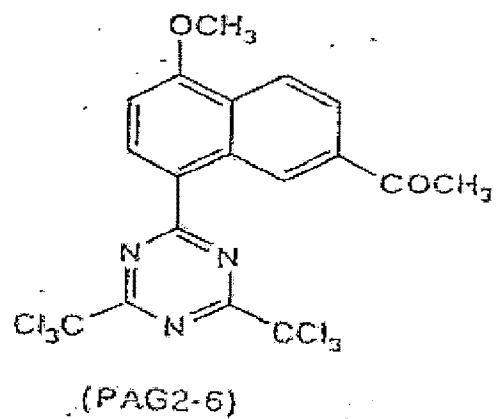
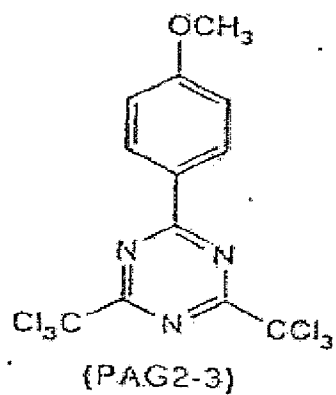
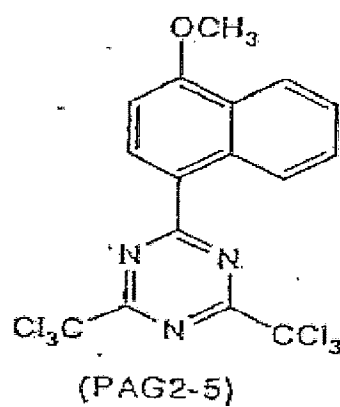
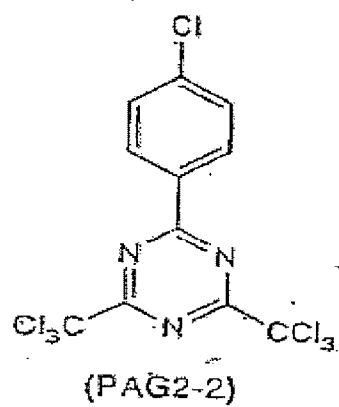
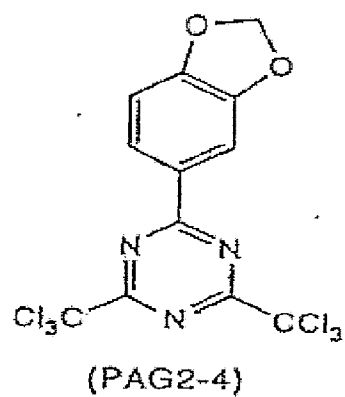
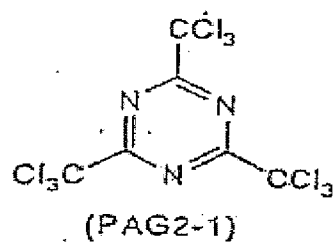
(1) 트리할로메틸기가 치환된 하기 일반식(PAG1)으로 표시되는 육사중유도체 또는 또는 일반식(PAG2)로 표시되는 S-트리아진유도체.

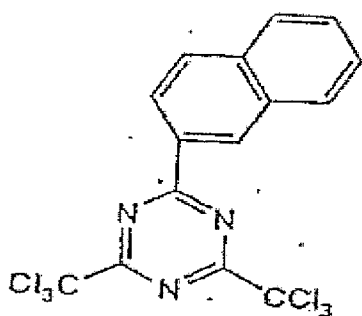


식중, R¹은 치환 또는 비치환의 아릴기, 알케닐기, R²는 치환 또는 비치환의 아릴기, 알케닐기, 알킬기, -CY₃를 나타낸다. Y₃은 염소원자 또는 브롬원자를 나타낸다.

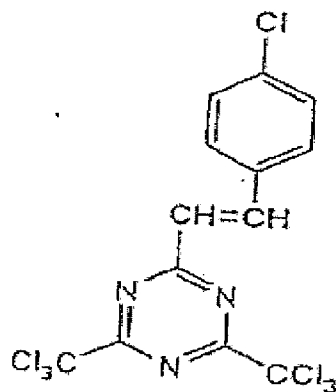
구체적으로는 이하의 화합물을 들 수 있지만, 이것들에 한정되는 것은 아니다.



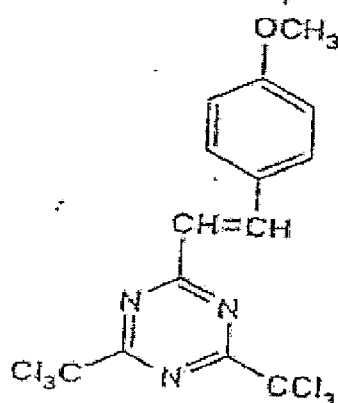




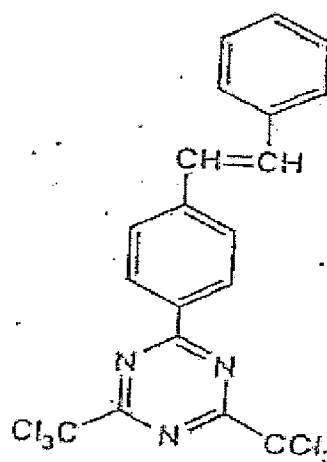
(PAG2-7)



(PAG2-9)

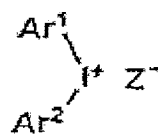


(PAG2-8)

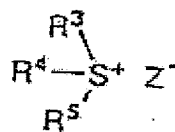


(PAG2-10)

(2) 하기 일반식 (PAG3)으로 표시되는 요오드염 또는 일반식 (PAG4)으로 표시되는 술포늄염



(PAG3)



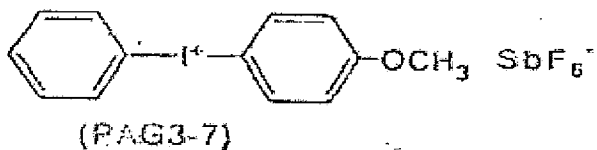
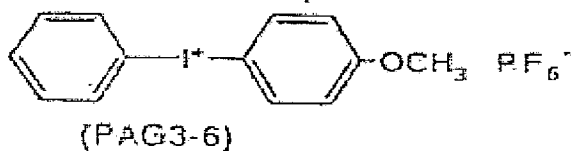
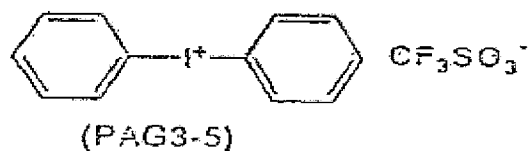
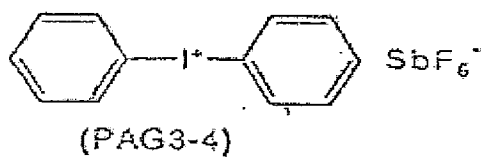
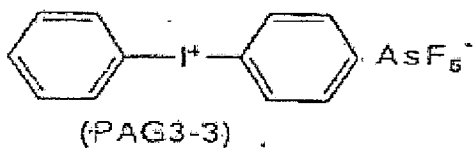
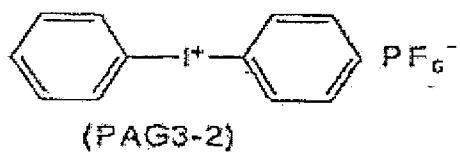
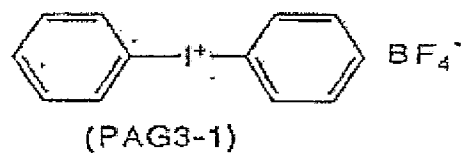
(PAG4)

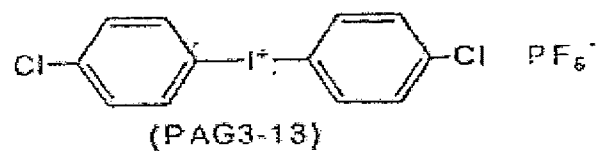
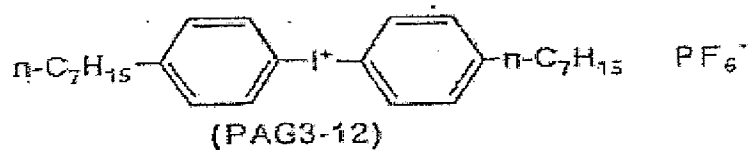
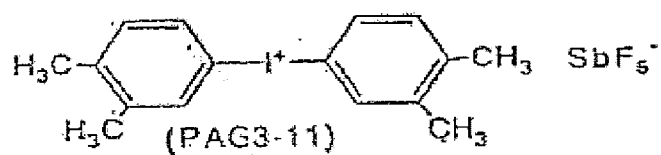
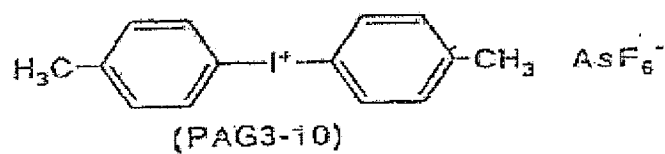
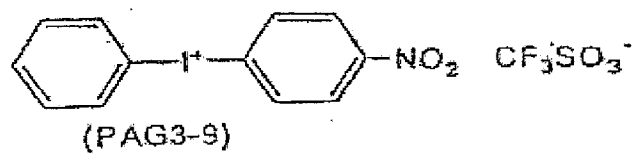
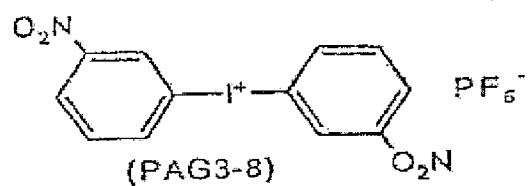
식중 Ar^1 , Ar^2 은 각각 독립적으로 치환 또는 비치환 아릴기를 나타낸다. 바람직한 치환기로서는 알킬기, 할로알킬기, 시클로알킬기, 아릴기, 알콕시기, 니트로기, 카르복실기, 알콕시카르보닐기, 히드록시기, 메르캅토기 및 할로겐원자를 들 수 있다. R^3 , R^4 , R^5 는 각각 독립적으로 치환 또는 비치환의 알킬기, 아릴기를 표시한다. 바람직하게는 탄소수 6~14의 아릴기, 탄소수 1~8의 알킬기 및 그것들의 치환유도체이다. 바람직한 치환기로서는 아릴기에 대해서 탄소수 1~8의 알콕시기, 탄소수 1~8의 알킬기, 니트로기, 카르복실기, 히드록시기 및 할로겐원자이고, 알킬기에 대해서는 탄소수 1~8의 알콕시기, 카르복실기, 알콕시카르보닐기이다.

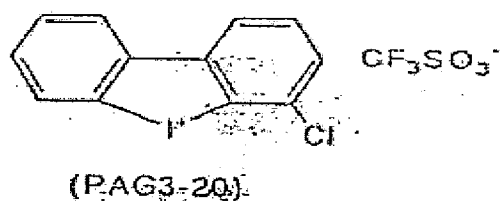
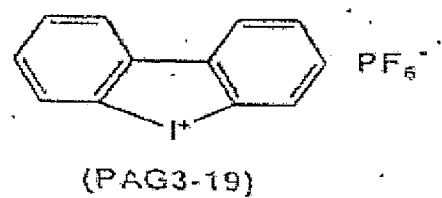
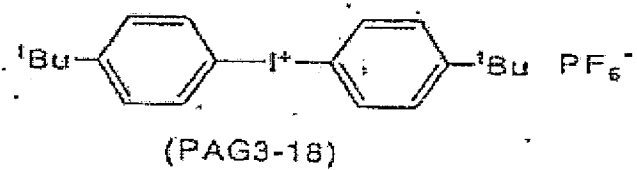
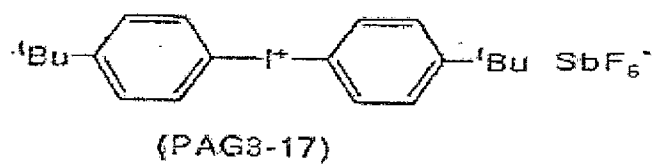
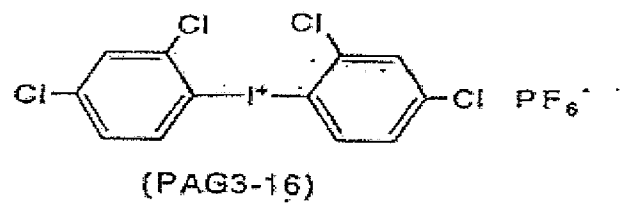
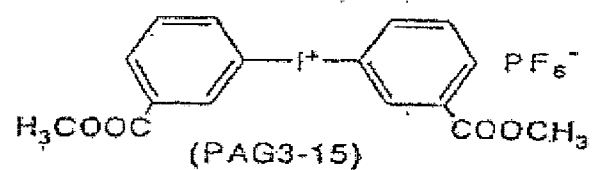
Z^- 는 대마니온을 표시하며, 예를 들어 BF_4^- , AsF_6^- , PF_6^- , SbF_6^- , SiF_6^{2-} , ClO_4^- , $CF_3SO_3^-$ 등의 퍼플루오르알칸술포산에니온, 펜타플루오르벤젠술포산에니온, 나프탈렌-1-술포산에니온, 등의 축합다핵방향족술포산에니온, 안트라퀴논술포산에니온, 술포산기 함유 염료 등을 들 수 있지만, 이것들에

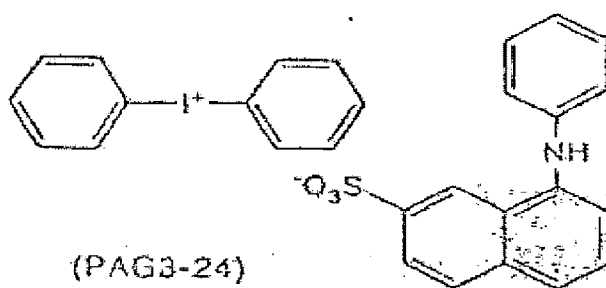
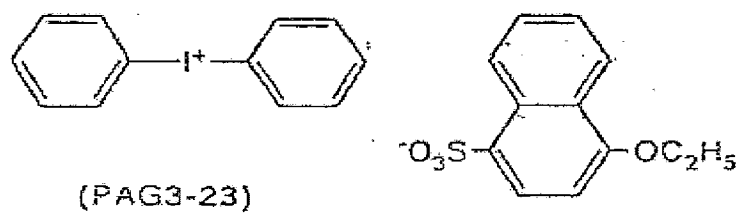
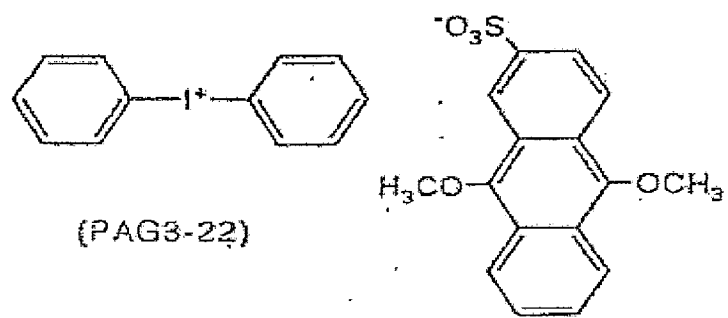
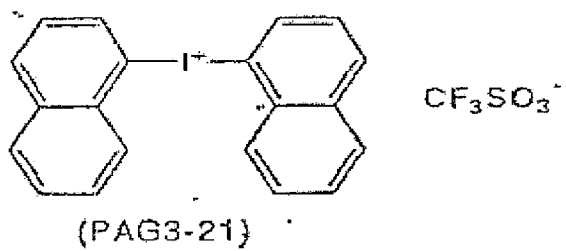
한정되지 않는다.

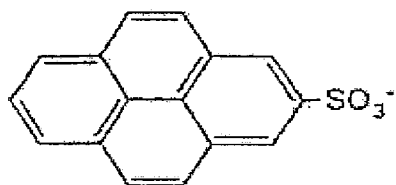
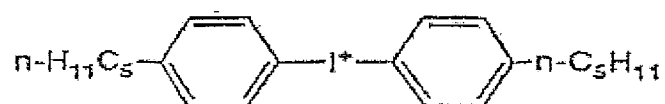
또 R^3 , R^4 , R^5 중 2개 및 Ar^1 , Ar^2 는 각각 단결합 또는 치환기를 통해서 결합해도 된다.
구체예로서는 이하에 표시하는 화합물을 들 수 있지만, 이것들에 한정되는 것은 아니다.



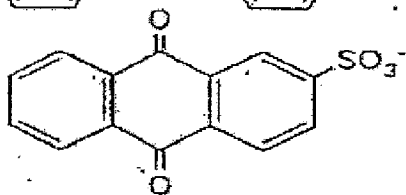
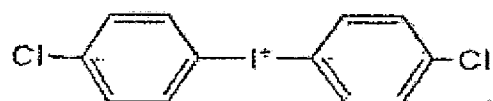




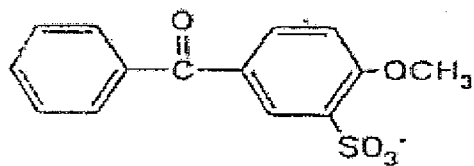
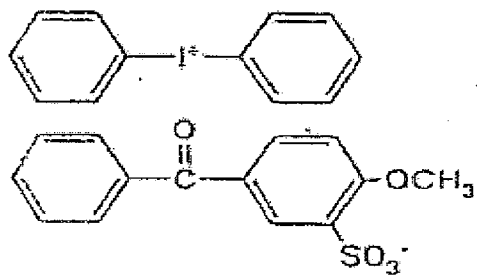




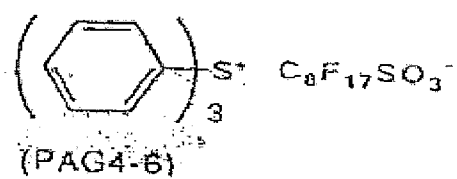
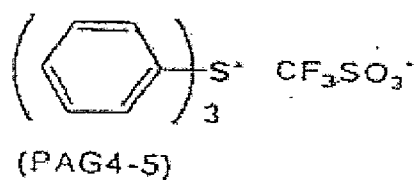
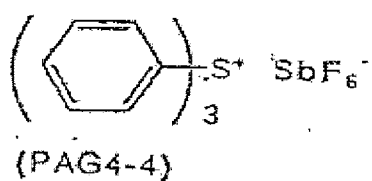
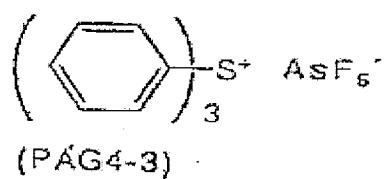
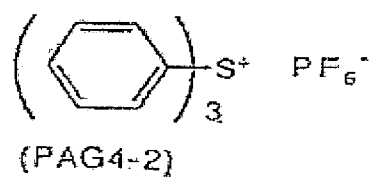
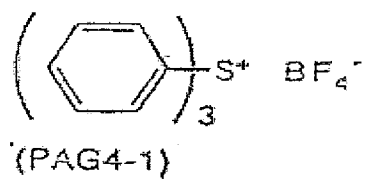
(PAG3-25)

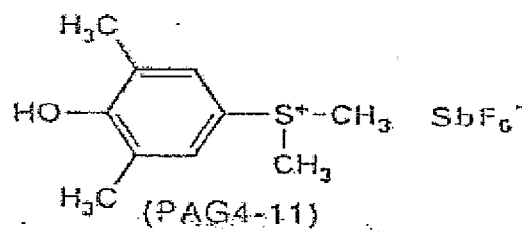
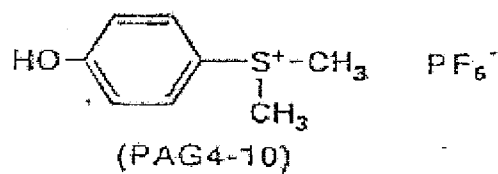
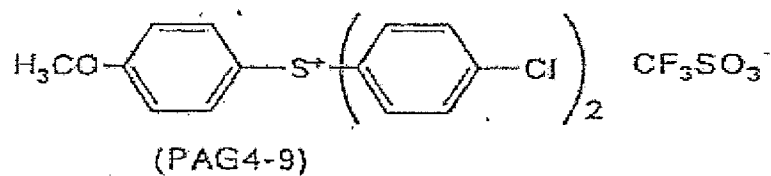
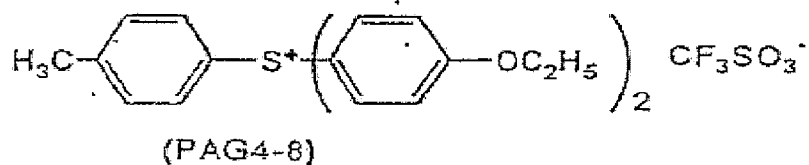
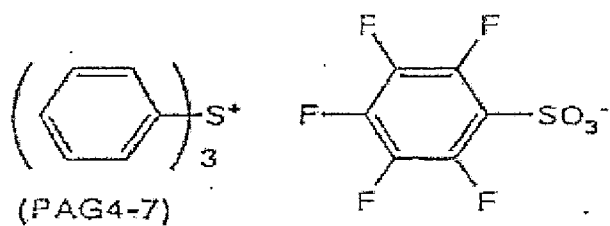


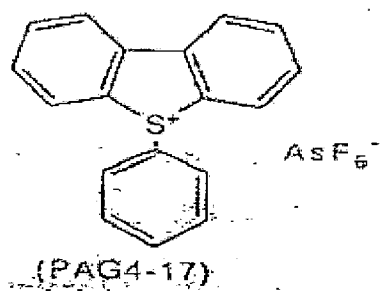
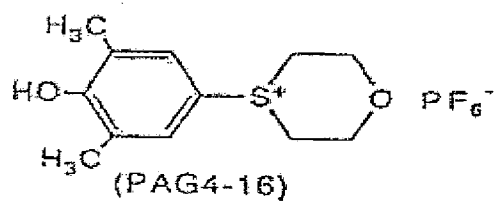
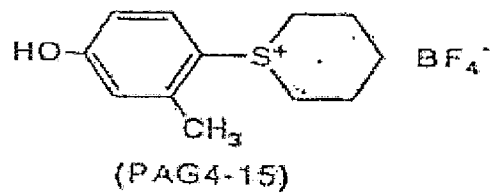
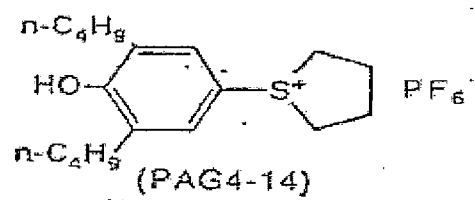
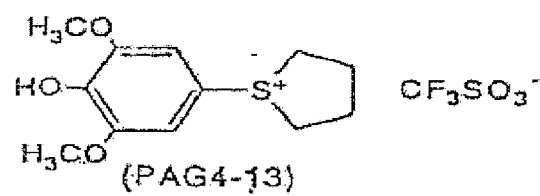
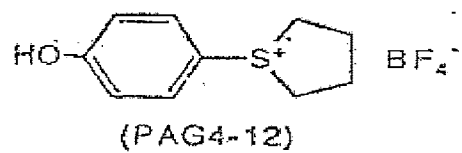
(PAG3-26)

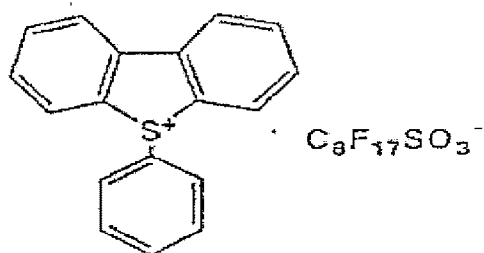


(PAG3-27)

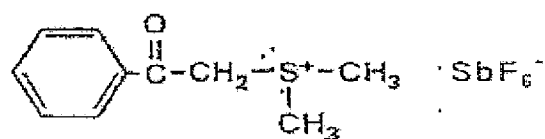




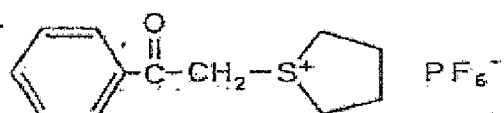




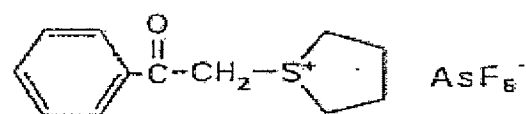
(PAG4-18)



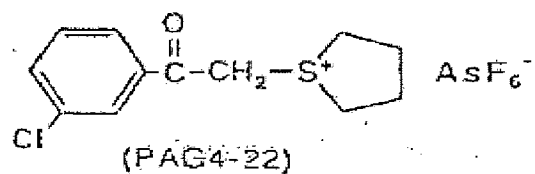
(PAG4-19)



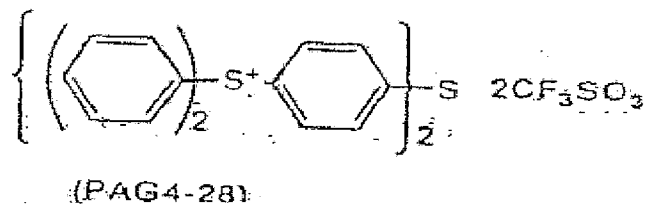
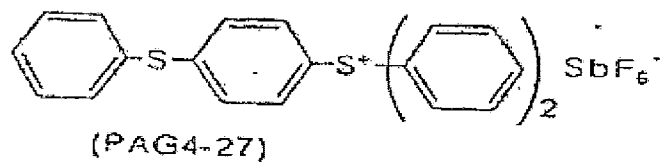
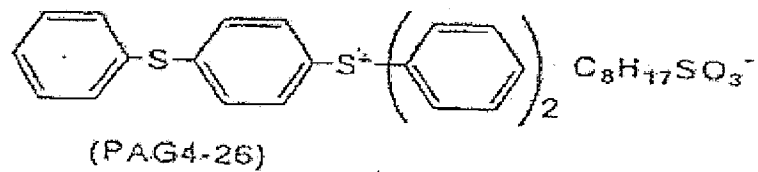
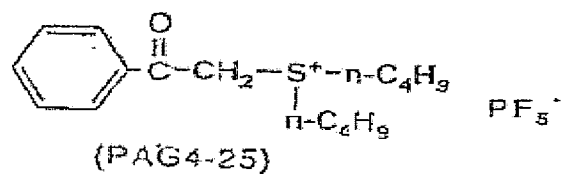
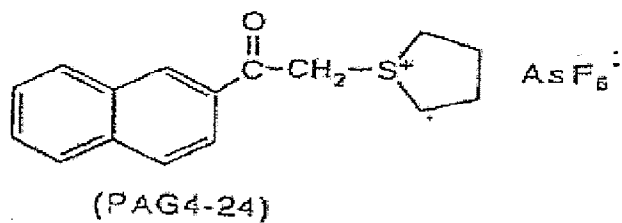
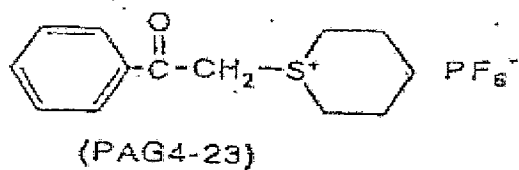
(PAG4-20)

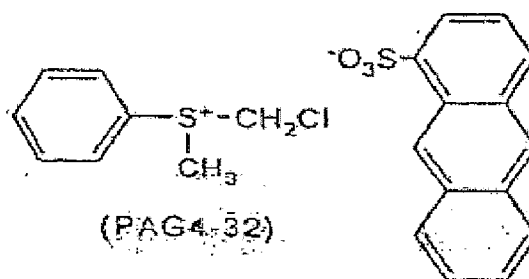
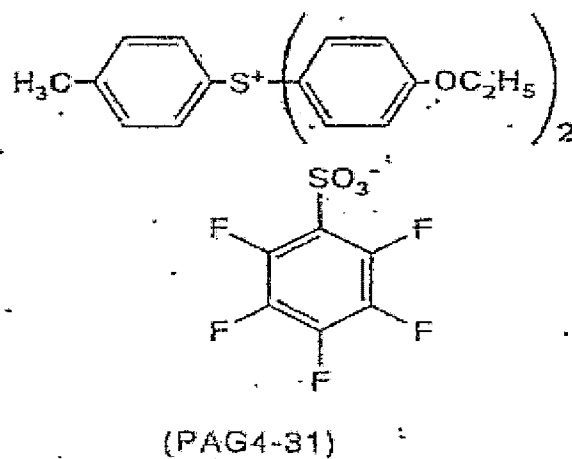
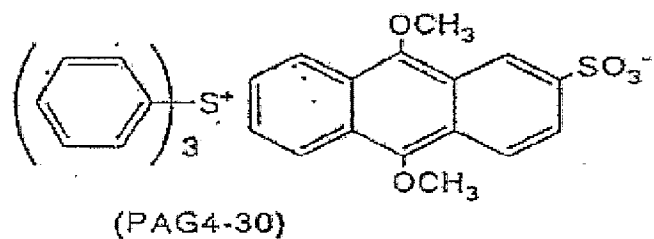
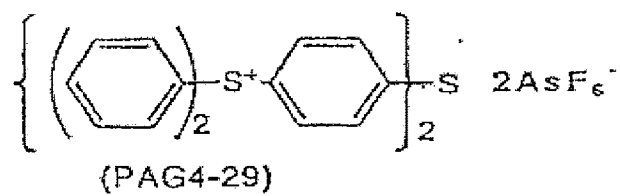


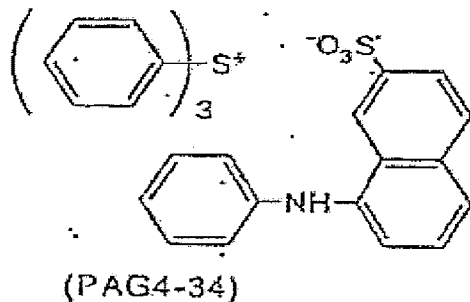
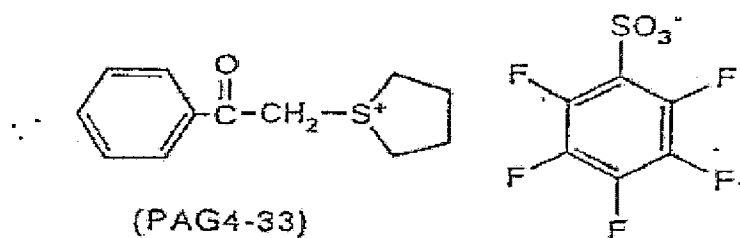
(PAG4-21)



(PAG4-22)

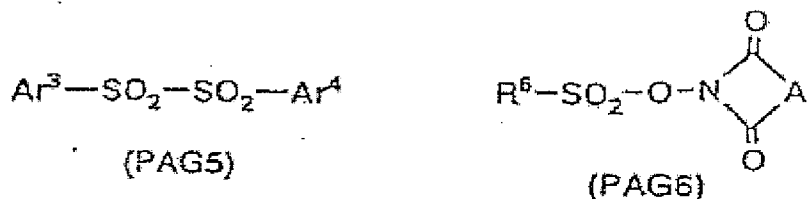






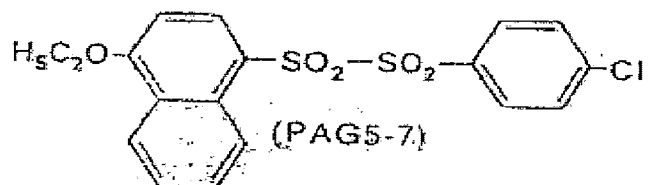
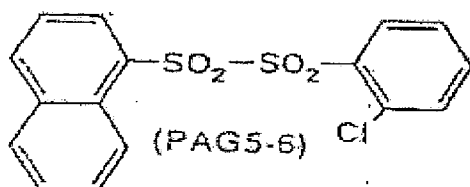
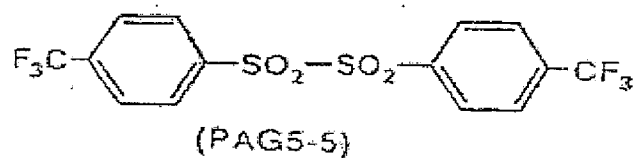
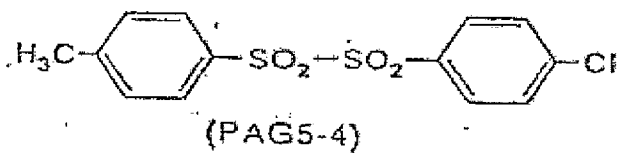
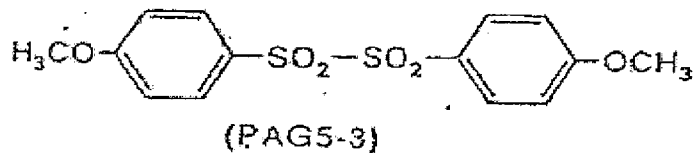
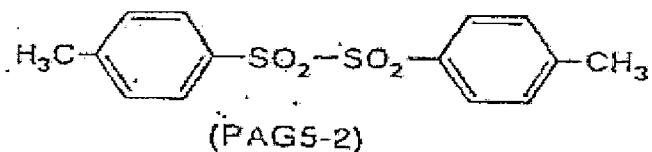
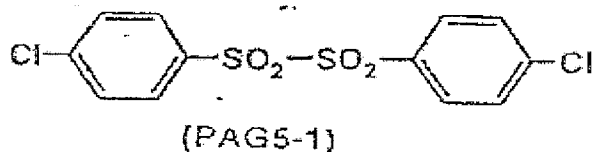
일반식 (PA63), (PA64)로 표시되는 오늄염은 공지의 방법에 의해, 예를 들어 J. W. Knapczyk et al., J. Am. Chem. Soc., 91, 145 (1969), A. L. Maycock et al., J. Org. Chem., 35, 2532 (1970), E. Goethals et al., Bull. Soc. Chem. Belq., 73, 546 (1964), H. M. Leicester, J. Am. Chem. Soc., 51, 3587 (1929), J. V. Crivello et al., J. Polym. Chem. Ed., 18, 2677, (1980), 미국특허 2,807,648, 등 4,247,473 및 특 개소 53-101331 등에 기재된 방법에 의해 합성될 수 있다.

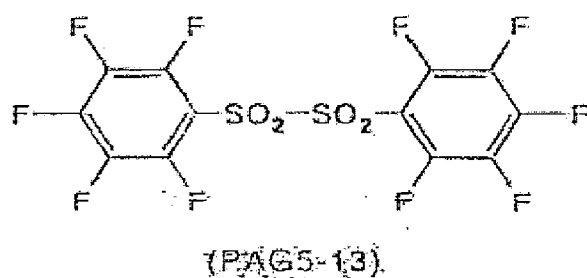
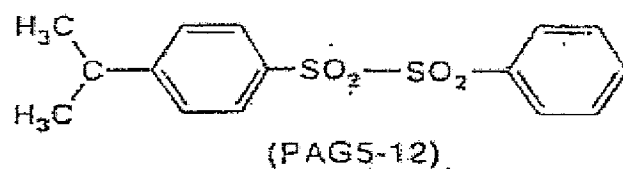
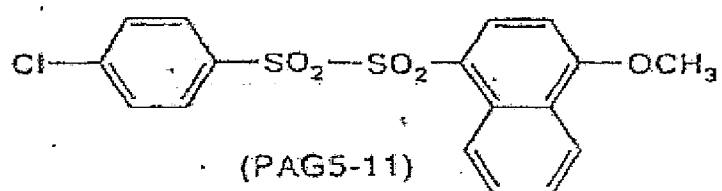
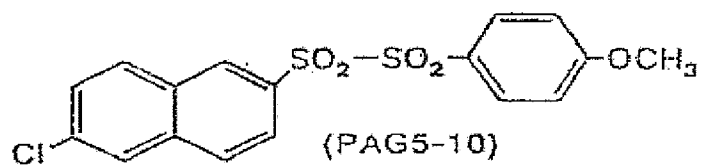
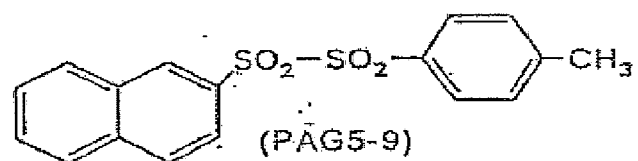
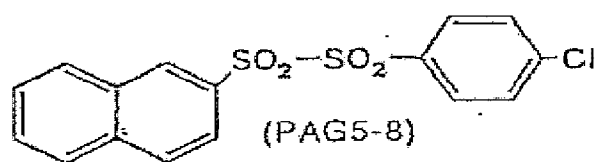
(3) 하기 일반식 (PA65)으로 표시되는 디술폰유도체 또는 일반식 (PA66)로 표시되는 이미노술폰네이트유도체

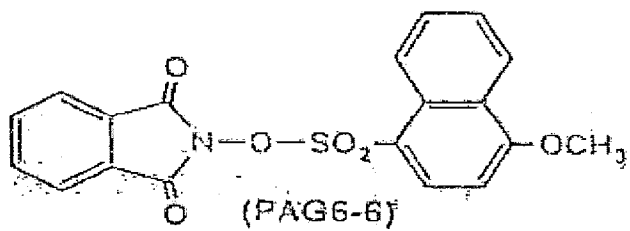
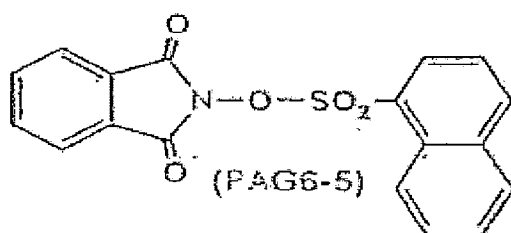
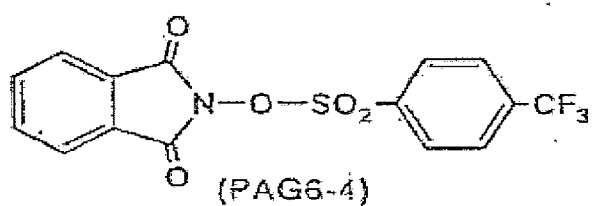
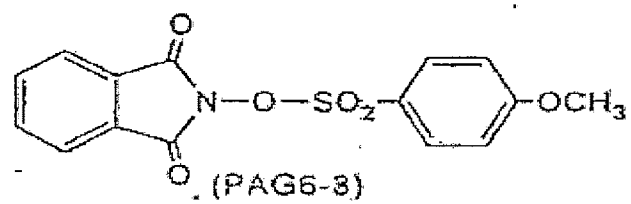
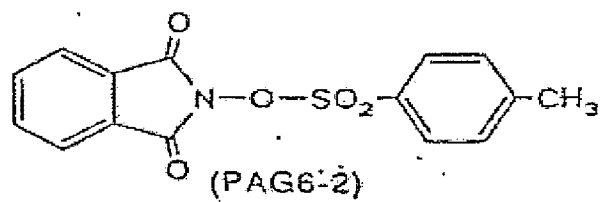
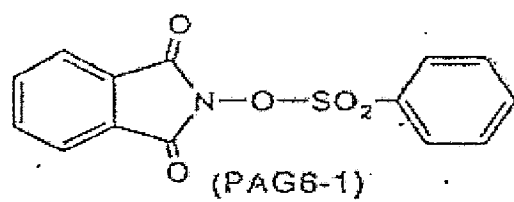


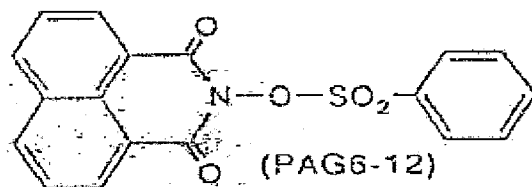
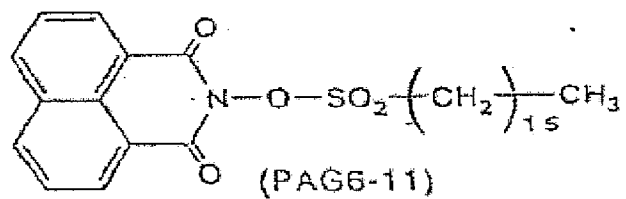
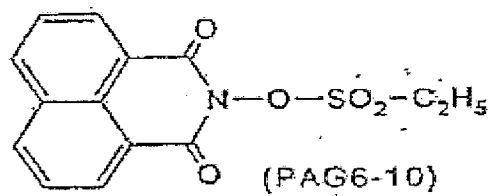
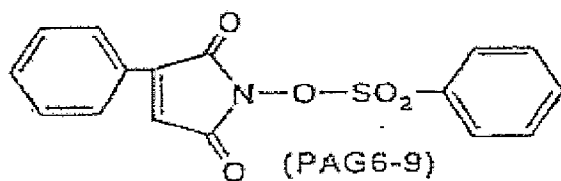
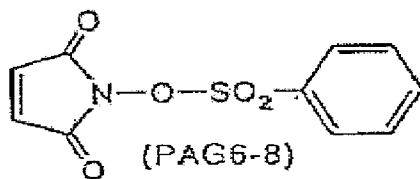
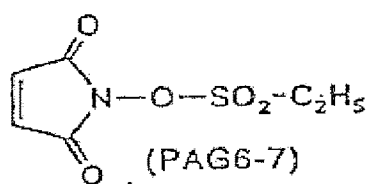
식중 Ar^3 , Ar^4 은 각각 독립적으로 치환 또는 비치환 아릴기를 나타낸다. Ar^5 은 치환 또는 비치환의 알킬기, 할로알킬기, 아릴기를 표시한다. A는 치환 또는 비치환의 알킬렌기, 알케닐기, 아릴렌기를 표시한다.

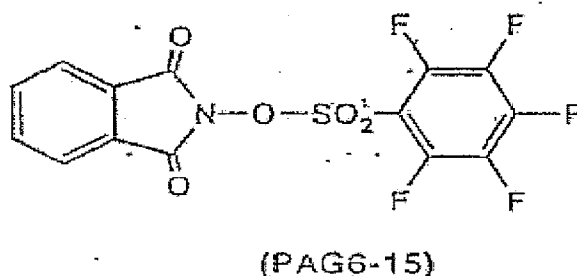
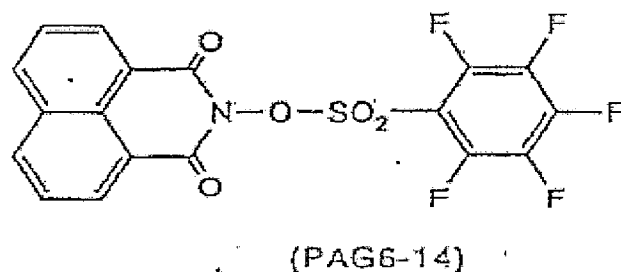
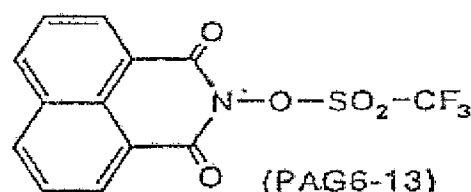
구체예로서는 이하에 표시하는 화합물을 들 수 있지만, 이것들에 한정되는 것은 아니다.











활성광선 또는 방사선의 조사에 의해 산을 발생하는 화합물의 첨가량은, 감광성 조성물의 전중량(도포용액을 제외)을 기준으로 하여 통상 0.001~40중량%의 범위이며, 바람직하게는 0.01~20중량%, 더욱 바람직하게는 0.1~5중량%이다.

(D) 산으로 분해할 수 있는 알킬에스테르기를 보유하는 수지(본발명(d)의 화합물) 본발명의 산으로 분해할 수 있는 알킬에스테르기를 보유하는 수지로서는, 수지의 측쇄에 산으로 분해할 수 있는 알킬에스테르기를 보유하는 수지이다.

산으로 분해할 수 있는 기로서는 상기한 식(1)으로 표시되는 기이다.

바람직하게는 t-부틸에스테르기, t-펜틸에스테르기, t-헥실에스테르기, 시클로헥실에스테르기, 2-시클로프로필-2-프로필에스테르기, 쿠밀에스테르기, 1-메톡시-1-에틸에스테르기, 1-에톡시-1-에틸에스테르기 및 테트라히드로피라닐에스테르기 등이다.

다음에 이들 산으로 분해할 수 있는 기가 측쇄로서 결합되는 모체 수지로서, 측쇄에 -OH 또는 -COOH, 바람직하게는 -R⁰-COOH(R⁰는 2가의 지방족 또는 방향족 탄화수소기를 표시한다) 또는 -Ar-OH기를 보유하는 알칼리 가용성수지이다. 예를 들어, 상기한 본발명(b)의 알칼리 가용성수지를 볼 수 있다.

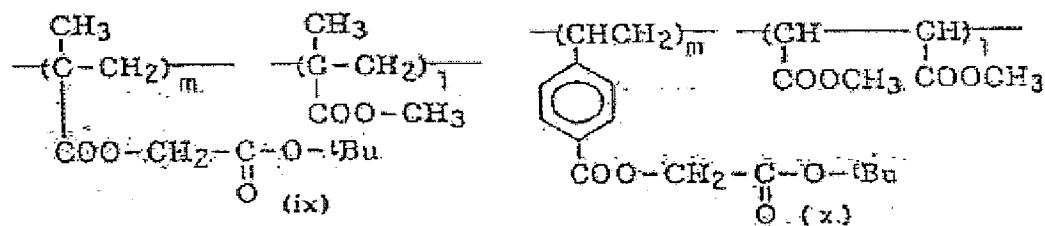
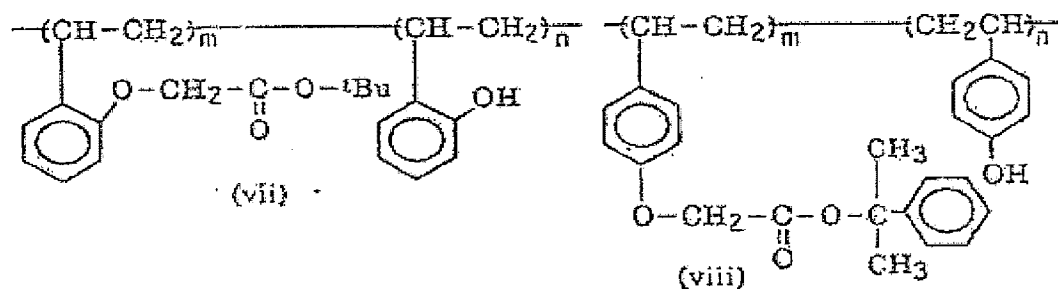
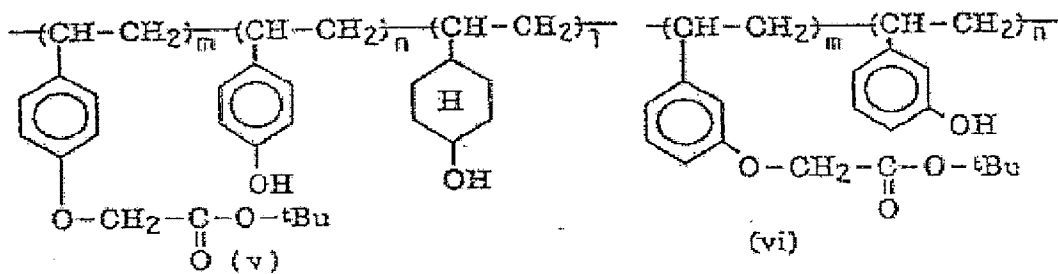
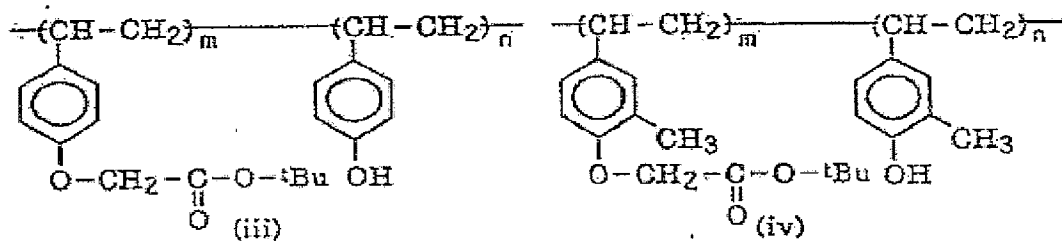
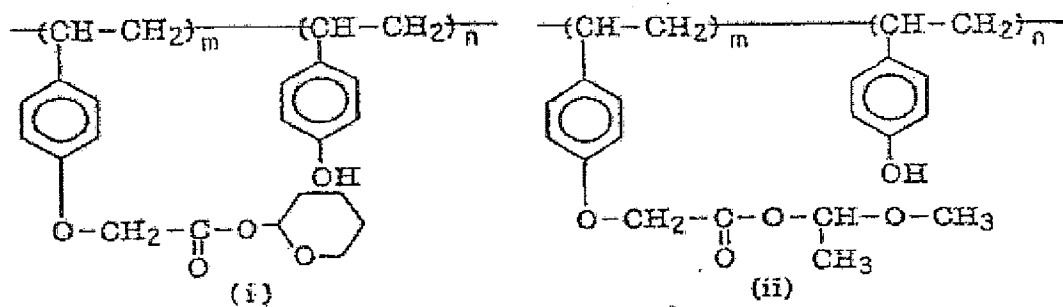
이들 알칼리 가용성수지의 알칼리 용해속도는 0.261N 테트라메틸암모늄히드록시드(TMAH)로 측정(23°C)하여 170Å/초 이상이 바람직하다. 특히 바람직하게는 330Å/초 이상이다.

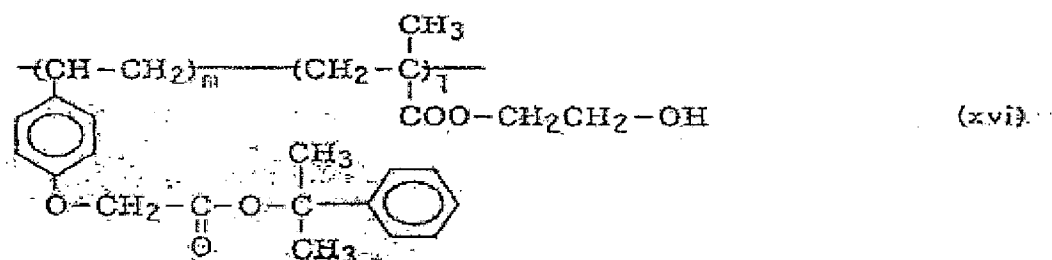
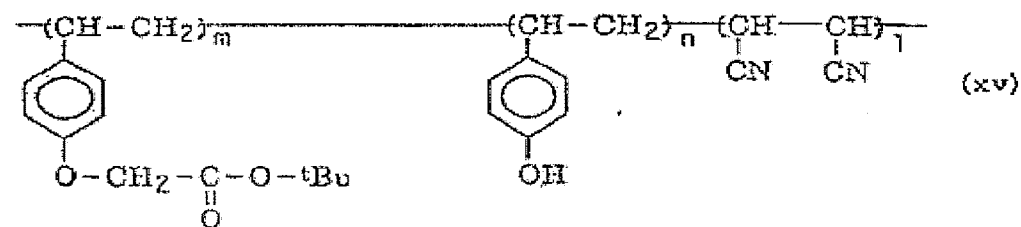
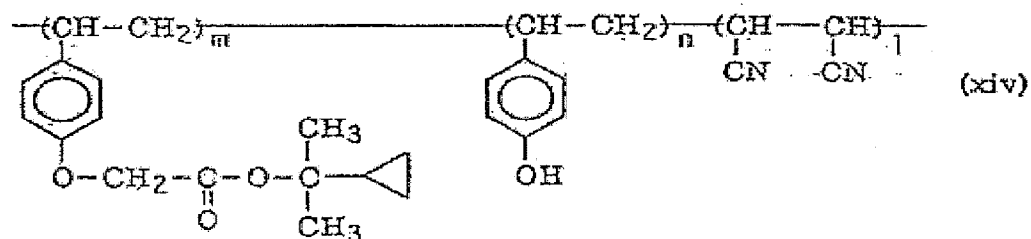
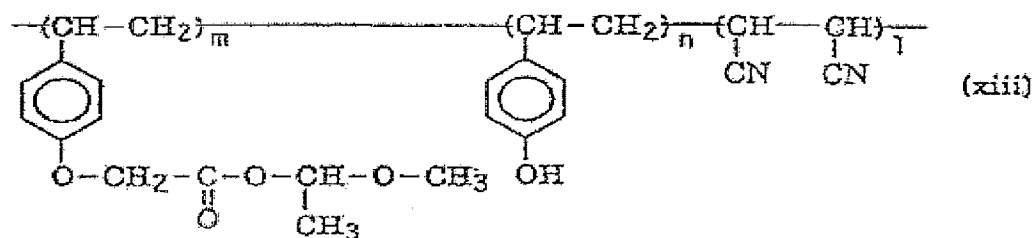
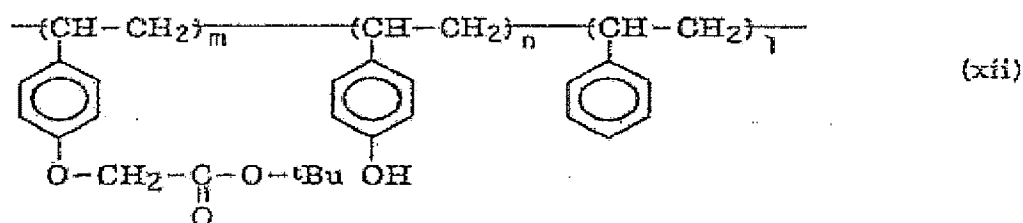
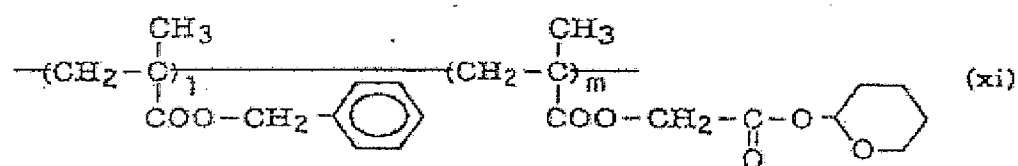
적사각형 프로파일을 달성하는 점에서 원자외광이나 엑시머 레이저광에 대한 투과율이 높은 알칼리 가용성수지가 바람직하다. 바람직하게는 1μm 막두께에서 248nm에서의 투과율이 20~80%이다.

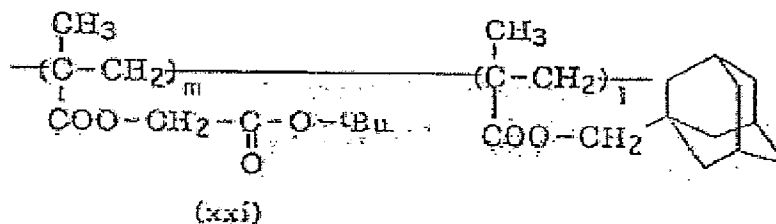
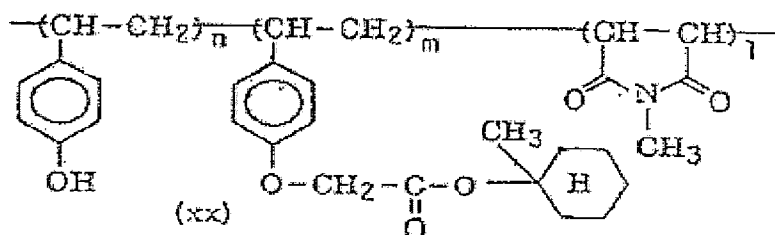
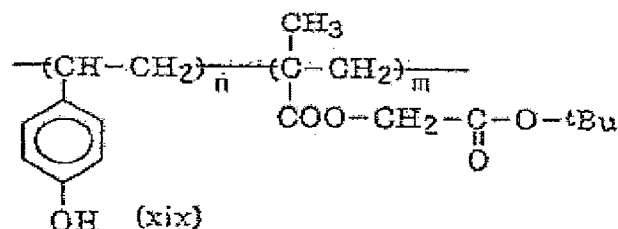
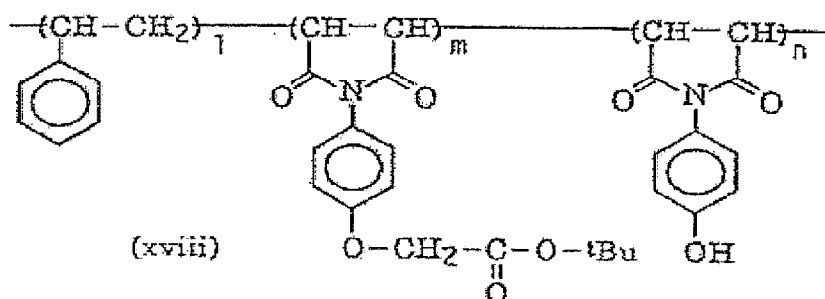
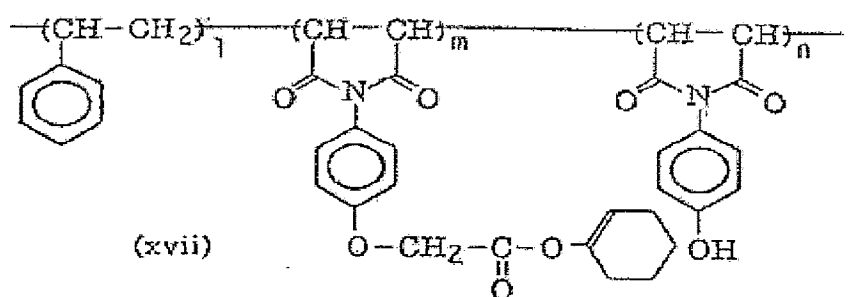
여러한 관점에서 특히 바람직한 알칼리 가용성수지는, o-, m-, p-폴리히드록시스티렌 및 그 공중합체, 수소와폴리히드록시스티렌, 할로겐 또는 알킬치환 폴리히드록시스티렌, 폴리히드록시스티렌의 일부 o-알킬화 또는 o-아실화물, 스티렌히드록시스티렌공중합체, α-메틸스티렌히드록시스티렌공중합체 및 수소화노볼락수지이다.

본발명의 산으로 분해할 수 있는 기를 보유하는 수지는 상기한 모체가 되는 알칼리 가용성수지의 -OH기 또는 -COOH기의 일부 또는 전부를 상기한 일반식(II)으로 표시한 화합물과, 식(III)의 화합물 존재하, 탈산축합반응시킴으로써 얻을 수 있다. 또는 동일하게 해서 산으로 분해할 수 있는 기를 결합시킨 알칼리 가용성수지 모노머를 여러 모노머와 공중합하여 얻을 수 있다.

본발명에 사용되는 산에 의해 분해할 수 있는 기를 보유하는 수지의 구체예를 이하에 표시하지만, 본발명은 이들에 한정되는 것은 아니다.







산에 의해 분해할 수 있는 기의 함유량은, 수지중 산에 의해 분해할 수 있는 기의 수(B)와 산에 의해 분해할 수 있는 기로 보호되지 않는 알칼리 가용성기의 수(S)를 가지고, B/(B+S)로 표시된다. 함유율은 바람직하게는 0.01~0.6, 보다 바람직하게는 0.05~0.40, 보다 더 바람직하게는 0.05~0.30이다. B/(B+S)>0.6에서는 PEB후의 막수축, 기판으로의 밀착불량이나 스캔의 원인이 되어 바람직하지 않다. 한편 B/(B+S)<0.01에서는 패턴측벽에 현저하게 정재파가 남아있기 때문에 바람직하지 않다.

산으로 분해할 수 있는 기를 보유하는 수지의 중량평균분자량(Mw)은, 2000~200000의 범위로 있는 것이 바람직하다. 2000미만에서는 미노광부의 현상에 의한 막 감소가 커지고, 200000을 초과하면 알칼리 가용성수지 자체의 알칼리에 대한 용해속도가 지연되어 감도가 저하된다. 보다 바람직하게는 5000~100000의 범위이고, 보다 바람직하게는 8000~50000의 범위이다.

여기서 중량평균분자량은 겔침투크로마토그래피의 폴리스티렌 환산치를 가지고 정의된다.

또 본발명에서의 산으로 분해할 수 있는 기를 보유하는 수지는 2종류 이상 혼합하여 사용해도 좋다. 본발명에서의 수지 사용량은 감광성 조성물의 전중량(용매를 제외)을 기준으로 40~90중량%, 보다 바람직하게는 60~95중량%이다. 알카리 가용성을 조절하기 위해서, 산으로 분해할 수 있는 기를 보유하지 않는 알카리 가용성 수지를 혼합해서 사용해도 좋다.

또 본발명에 사용되는 화합물(d)을 2종 이상 사용해도 좋다. 또 본발명의 화합물(d)을 사용한 본발명의 레지스트 조성물중의 나트륨, 칼륨함량은, 각각 30ppb이하, 바람직하게는 20ppb이하, 보다 바람직하게는 15ppb이하, 보다더 바람직하게는 10ppb이하이다.

동일하게 상기한(c) 산분해성 저분자 용해저지제를 혼합해도 좋다. 이 경우, 그 용해저지제의 함량은 감광성 조성물의 전중량(용매는 제외)을 기준으로 1~45중량%, 바람직하게는 3~30중량%, 보다 바람직하게는 5~25중량%이다.

(E) 식(1)의 알킬에스테르기의 저분자 화합물 또는 수지로의 도입방법(본발명의 화합물(c), (d)의 합성방법)

식(1)로 표시되는 알킬에스테르기의 저분자 화합물 또는 수지로의 도입은, 식(II)의 화합물과, 상기한 본발명의 화합물(c), (d)의 설명으로 예시한 페놀성 수산기 또는 카르복실기를 보유하는 저분자화합물 또는 수지를, 적당한 용매에 용해하고, 또 식(III)의 화합물을 첨가해서 가열하는 방법으로 할 수 있다. 식(III)의 화합물은 그 저분자 화합물 또는 수지중의 페놀성 수산기 또는 카르복실기와, 식(III)의 화합물을 탈산축합반응시키는 것을 유도한다.

본발명의 방법에 사용되는 식(III)은 미치한 또는 알킬기, 시클로알킬기, 아릴알킬기, 알케닐기 또는 아릴알킬기처럼 암모늄하이드록시드이고, 바람직하게는 알킬기, 시클로알킬기, 아릴알킬기, 알케닐기 또는 아릴기가 적어도 1개 치환된 암모늄하이드록시드이다. 식(III)의 암모늄하이드록시드는 바람직하게는 용매로서의 물 또는 알코올을 함유하지 않는 순품의 형태로 사용되지만, 필요에 따라서 감압하 농축 등의 방법으로 그 물 또는 알코올성분을 가능한 한 적게 한 고농도의 상태에서 사용해도 좋다. 또 식(III)의 암모늄하이드록시드의 수용액 또는 알코올용액을 사용하여 반응계중에서 그물 또는 알코올을 가열 및/또는 감압에 의해 제거해서 사용해도 좋다.

본발명에서 사용되는 식(III)의 암모늄하이드록시드의 구체예를 이하에 표시하지만, 본발명은 이것들에 한정되는 것은 아니다.

식(III)의 화합물의 예로서 암모늄하이드록시드, 모노메틸암모늄하이드록시드, 디메틸암모늄하이드록시드, 트리메틸암모늄하이드록시드, 테트라메틸암모늄하이드록시드, 테트라에틸암모늄하이드록시드, 부틸트리메틸암모늄하이드록시드, 헥실트리메틸암모늄하이드록시드, 시클로헥실트리메틸암모늄하이드록시드, 옥틸트리메틸암모늄하이드록시드, 클린하이드록시드, 페닐메틸암모늄하이드록시드, 페닐디메틸암모늄하이드록시드, 페닐트리메틸암모늄하이드록시드, 페닐메틸트리에틸암모늄하이드록시드, 4-메톡시페닐트리메틸암모늄하이드록시드, 알릴트리메틸암모늄하이드록시드, 디알릴디메틸암모늄하이드록시드, 벤질메틸암모늄하이드록시드, 벤질디메틸암모늄하이드록시드, 벤질트리메틸암모늄하이드록시드, 벤질트리메틸암모늄하이드록시드, 벤질트리부틸암모늄하이드록시드, 4-메틸벤질트리메틸암모늄하이드록시드, N,N-디메틸피페리디늄하이드록시드, N,N-디메틸피페리디늄하이드록시드, 1,2-비스(트리메틸암모늄)에탄다이하이드록시드, 1,3-비스(비스트리메틸암모늄)시클로헥산다이하이드록시드, α, α' -비스(트리메틸암모늄) p-크실렌다이하이드록시드 및 N-메틸피리디늄하이드록시드 등을 들 수 있다.

또 상기한 페놀성 수산기 또는 카르복실기를 보유하는 저분자 화합물 또는 수지와, 식(II)의 화합물과 식(III)의 화합물 존재하에서 탈산축합반응시킬 때에 사용하는 용매로서는, 활성수소를 지니지 않는 비프로톤성 용매가 바람직하다.

구체적으로는, 불로로포름, 사염화탄소, 에틸렌디클로라이드, 시클로헥산, 아세톤, 2-부타논, γ -부틸락톤, 디에틸렌글리콜디메틸에테르, 디에틸렌글리콜모노메틸에테르아세테이트, 디메톡시에탄, 3-메톡시부틸아세테이트, 에틸렌글리콜모노메틸에테르아세테이트, 3-메톡시프로피온산에틸, 4-n-프로폭시-2-부타논, 4-이소부톡시-2-부타논, 2-메톡시-2-메틸-4-펜타논, 아세톡시-2-프로판올, 아세트아세트산에틸, 아세트산 n-아밀, 아세트산이소아밀, 프로피온산 n-부틸, 3-메톡시프로피온산에틸, 부티로산 n-프로필, 피르부산에틸, 에틸렌글리콜모노메틸에테르아세테이트, 3-메톡시프로판올, 아세트산에틸, 2-헵타논, 3-헵타논, 4-헵타논, 4-메톡시-2-부타논, 아세틸아세톤, 아세트산에틸, 아세트산부틸, 벤젠, 톨루엔, 크실렌, 클로로벤젠, 니트로벤젠, 테트라히드로푸란, 디옥산, 아세트니트릴, N,N-디메틸포름아미드, N,N-디메틸아세트아미드, 디메틸술폰옥시드, N-메틸피롤리돈 및 테트라메틸우레아 등을 들 수 있다. 이들 용매는 단독 또는 혼합해서 사용할 수 있다.

탈산축합반응에 있어서, 가열 온도는 바람직하게는 50°C이상, 보다 바람직하게는 60~150°C, 보다더 바람직하게는 70~130°C이다. 탈산축합반응의 반응성을 보다 높이기 위한 목적으로, 요오드화암모늄, 요오드화테트라메틸암모늄 등의 암모늄류의 요오드화물을 첨가해도 된다. 이때의 첨가량은 식(III)의 화합물에 대해서 물비로 1/20~3, 바람직하게는 1/10~2, 보다 바람직하게는 1/3~1의 범위이다. 반응성을 높이기 위해서 가열 이외에 가압조건하에서 반응을 진행시켜도 좋다.

또 탈산축합반응중에서의 부반응인 산화를 억제하기 위해서, 질소분위기하 또는 질소기류하에서 반응시킬 수 있다.

본발명의 레지스트 조성물은 필요에 따라서, 염료, 안료, 가소제, 계면활성제, 광 증감제, 현상액에 대한 용해성을 촉진시키는 페놀성 여기를 2개 이상 보유하는 화합물 및 노광에서 노광후 베이크까지의 시간 경과에 따른 화상열화를 방지하는 첨가제 등을 함유시킬 수 있다.

바람직한 염료로서는 유성 염료 및 염기성 염료이다. 구체적으로는 오일옐로우 #101, 오일옐로우 #103, 오일핑크 #312, 오일그린 BQ, 오일블루 BQS, 오일블루 #603, 오일블랙 BY, 오일블랙 BS, 오일블랙T-505(오리

엔트 화학공업주식회사(제)), 크리스탈 바이올렛(C142555), 메틸 바이올렛(C142535), 로오다민 B(C145170B), 말라치테 그린(C142000) 및 메틸렌 블루(C152015) 등을 들 수 있다.

아래에 예시한 분광증광제를 첨가하고, 사용하는 광산발생제가 흡수를 하지 않는 자외선보다 긴 파장영역에서 증광되는 것으로, 본발명의 레지스트 조성물을 i 또는 g선에 감도를 지니게 할 수 있다. 바람직한 분광증광제로서는, 구체적으로 벤조페논, p,p'-테트라메틸디아미노벤조페논, p,p'-테트라메틸에틸디아미노벤조페논, 2-클로로티오산톤, 안트라센, 9-에톡시아트라센, 안트라센, 피렌, 페릴렌, 페노티아진, 벤질, 마크리딘, 오란지, 벤조플라빈, 설토플라빈-T, 9,10-디페닐안트라센, 9-플루오레논, 아세토페논, 페난트렌, 2-니트로플루오렌, 5-니트로아세나프텐, 벤조퀴논, 2-플루로-4-니트로아닐린, N-아세틸-p-니트로아닐린, p-니트로아닐린, N-아세틸-4-니트로-1-나프틸아민, 피크로아미드, 안트라퀴논, 2-에틸트라퀴논, 2-tert-부틸안트라퀴논, 1,2-벤즈안트라퀴논, 3-메틸-1,3-디아자-1,9-벤조안트라퀴논, 디벤잘아세톤, 1,2-나프토퀴논, 3,3'-카르보닐-비스(5,7-디메톡카르보닐코우마린) 및 코로넨 등을 들 수 있지만, 이것들에 한정되는 것은 아니다.

화학중독형 포지레지스트는 노광에서 노광후 베이크까지의 시간 경과에 따라, 감도가 저하되거나, 프로파일이 T-형상으로 되거나, 선폭이 변동하는 문제가 생길 수 있다. 이 문제점을 개선하기 위해서, 특개소 63-149640호, 특개평 5-165219호, 동5-173333호, 동5-232706호, 동5-249662호, 동5-127369호, 동5-289340호, 동6-43650호, 동6-266110호, 동6-266111호, 제40-94/1805호 각 공보에 기재된 염기성 질소원자를 함유하는 화합물, 포접화합물(clathrate compound), 케탈 또는 아세탈기를 함유하는 화합물 등을 첨가할 수 있다. 첨가하는 목적이 만족하는 한, 첨가할 수 있는 화합물이 이것들에 한정되지 않는 것은 말할 나위도 없다.

염기성 질소원자를 함유하는 화합물의 구체예로서는, 암모니아, 트리메틸아민, 트리프로필아민, 트리부틸아민, 아닐린, -메틸아닐린, -디메틸아닐린, 2-메틸아닐린, 3-메틸아닐린, 4-메틸아닐린, 4-니트로아닐린, 3,4'-디아미노페닐에테르, 4,4'-디아미노페닐에테르, 1-나프틸아민, 2-나프틸아민, 디페닐아민, 에틸렌디아민, 테트라메틸렌디아민, 디페닐아민, 에틸렌디아민, 테트라메틸렌디아민, 헥사메틸렌디아민, 피롤리딘, 피페리딘, 이미다졸, 4-메틸이미다졸, 4-메틸-2-페닐이미다졸, 티아벤다졸, 피리딘, 2-메틸피리딘, 4-디메틸아미노피리딘, 4-에틸피리딘, 1-메틸-4-페닐피리딘, 2-(1-에틸프로필)피리딘, 2-히드록시피리딘, 3-히드록시피리딘, 4-히드록시피리딘, 니콘산아미드, 디벤잘아민, 테트라락트리보릴리딘, 숙신산디메틸-1-(2-히드록시메틸)-4-히드록시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘 중축합물, 폴리[(6-(1,1,3,3-테트라메틸부틸)이미노-1,3,5-트리아진-2,4-디일)[(1,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)이미노]헥사메틸렌[(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)이미노]], 2-(3,5-디-t-부틸-4-히드록시벤질)-2-n-부틸산 비스(1,2,2,6,6-펜타메틸-4-피페리딘), 4,4'-디아미노디페닐에탄, 4,4'-디아미노디페닐에테르, 3,4'-디아미노디페닐에테르, 4,4'-디아미노벤조페논, 4,4'-디아미노디페닐아민, 2,2-비스(4-아미노페닐)프로판, 2-(3-아미노페닐)-2-(4-아미노페닐)-프로판, 2-(4-아미노페닐)-2-(3-히드록시페닐)프로판, 2-(4-아미노페닐)-2-(4-히드록시페닐)프로판, 1,4-비스[1-(4-아미노페닐)-1-메틸에틸]벤젠, 1,3-비스[1-(4-아미노페닐)-1-메틸에틸]벤젠, 2-아미노벤조산, 3-아미노벤조산, 4-아미노벤조산, 3-디메틸아미노벤조산, 4-디메틸아미노벤조산, 3-아미노벤조산메틸, 3-아미노벤조산에틸, 4-아미노벤조산메틸, 3-아미노벤조산에틸, 3-디메틸아미노벤조산메틸, 3-디메틸아미노벤조산에틸, 4-디메틸아미노벤조산메틸, 4-디메틸아미노벤조산에틸, 글리신, 알라닌, 페닐알라닌 및 트립토판 등을 들 수 있지만, 이것들에 한정되지는 않는다.

2,6-디-o-메틸- α -시클로덱스트린,

2,6-디-o-메틸- β -시클로덱스트린,

2,6-디-o-메틸- γ -시클로덱스트린,

2,6-디-o-메틸- δ -시클로덱스트린,

2,6-디-o-메틸- α -시클로덱스트린, 2,6-디-o-메틸- β -시클로덱스트린, 2,3,6-트리-o-메틸- α -시클로덱스트린,

2,3,6-트리-o-메틸- β -시클로덱스트린, 2,3,6-트리-o-메틸- γ -시클로덱스트린, 2,3,6-트리-o-메틸- δ -시클로덱스트린, 2,3,6-트리-o-메틸- α -시클로덱스트린,

o-카르복시메틸-o-메틸- β -시클로덱스트린, o-카르복시메틸-o-메틸- γ -시클로덱스트린, o-카르복시메틸-o-메틸- β -시클로덱스트린, o-카르복시메틸-o-n-부틸-시클로덱스트린, o-에톡시카르보닐메틸-o-메틸- β -시클로덱스트린, o-카르복시메틸-o-메틸- α -시클로덱스트린, o-카르복시메틸-o-메틸- β -시클로덱스트린, o-

카르복시메틸-o-메틸- γ -시클로덱스트린, o-카르복시메틸- α -시클로덱스트린, o-카르복시메틸- β -시클로덱스트린, o-카르복시메틸- β -시클로덱스트린, o-(2,2-디메톡시)메틸- β -시클로덱스트린, o-(2-메톡시)메틸- β -시클로덱스트린 및 o-메톡시메틸- β -시클로덱스트린 등을 들 수 있지만, 이것들에 한정되는 것은 아니다.

케탈 또는 아세탈기함유 화합물의 구체예로서는, 1,4-디-o-토실-2,3-o-이소프로필리덴-L-스레이톨, 올리고아세탈, 디아세톤-O-글루코오스, 3-o-아세탈-6-o-벤조일-5-o-(메틸술폰)-1,2-o-이소프로필리덴- α -D-글루코푸란노오스, 1,2,3,4-디-o-이소프로필리덴-6-o-(트리술폰)- α -D-글락토피라노오스, 1,2,3,4-디-o-이소프로필리덴-6-o-(파라톨릴술폰)- α -D-알로푸란노오스, 1,2-o-이소프로필리덴-6-o-(파라톨릴술폰)- β -L-이도푸란노오스, 2,2'-디메틸-1,3-디옥소란-4-메탄올 등을 들 수 있지만, 이것들에 한정되는 것은 아니다.

현상액에서 용해 촉진을 위해서, 페닐성 애기를 2개 이상 보유하는 폴리히드록시 화합물을 함유할 수 있다. 바람직한 폴리히드록시화합물로서는, 페닐류, 레조르시놀, 플로로글루신, 2,3,4-트리히드록시벤조페논, 2,3,4,4'-테트라히드록시벤조페논, 2,3,4,3',4',5'-헥사히드록시벤조페논, 아세톤-피로갈를 축합수지, 2,4,2',4'-비페닐에테르, 4,4'-티오비스(1,3-디히드록시)벤젠, 2,2',4,4'-테트라히드록시디페닐에테르, 2,2',4,4'-테트라히드록시디페닐술폰, 2,2',4,4'-테트라히드록시디페닐술폰, 트리스(4-히드록시페닐)메탄, 1,1-비스(4-히드록시페닐)시클로헥산, 4,4'-(α -메틸벤질리덴)-비스페놀, α , α' , α' -트리스(4-히드록시페닐)-1,3,5-트리아이소프로필벤젠, α , α' , α' -트리스(4-히드록시페닐)-1-에틸-4-이소프로필벤젠, 1,2,2-트리스(히드록시페닐)프로판, 1,1,2-트리스(3,5-디메틸-4-히드록시페닐)-프로판, 2,2,5,5-테트라키스(4-히드록시페닐)헥산, 1,2-테트라키스(4-히드록시페닐)에탄, 1,1,3-트리스(히드록시페닐)부탄, 파라

[α , α , α' , α' -테트라키스(4-히드록시페닐)크실렌 등을 들 수 있다.

이들 폴리히드록시화합물은 본발명의 조성물중 고형분 100중량부에 대하여, 통상 70중량부이하, 바람직하게는 50중량부이하, 보다 바람직하게는 30중량부이하의 비율로 배합할 수 있다.

본발명의 레지스트조성물을 용해시키는 용제로서, 에틸렌글리콜모노메틸에테르, 메틸렌글리콜모노메틸에테르, 메틸셀룰로솔브아세테이트, 에틸셀룰로솔브아세테이트, 디에틸렌글리콜모노메틸에테르, 디에틸렌글리콜모노에틸에테르, 프로필렌글리콜메틸에테르아세테이트, 프로필렌글리콜프로필에테르아세테이트, 톨루엔, 크실렌, 메틸메틸케톤, 시클로펜탄은, 시클로헥산은, 2-히드록시프로피온산에틸, 2-히드록시-2-메틸프로피온산에틸, 에톡시아세트산에틸, 히드록시아세트산에틸, 2-히드록시-3-메틸부탄산에틸, 3-메톡시프로피온산에틸, 3-메톡시프로피온산에틸, 3-에톡시프로피온산에틸, 3-에톡시프로피온산에틸, 피루브산에틸, 피루브산에틸, 아세트산에틸, 아세트산부틸 등을 사용할 수 있다. 이들 유기용제는 단독으로 또는 2종 이상 조합시켜 사용된다.

N-메틸포름아미드, N,N-디메틸포름아미드, N-메틸아세트아미드, N,N-디메틸아세트아미드, N-메틸피롤리돈, 디메틸술폰아미드 또는 벤질에틸에테르 등의 고비점 용제를 혼합해서 사용할 수 있다.

본발명의 레지스트 조성물에는 스트리아이션 등의 도포성을 더욱 향상시키기 위해서 계면활성제를 배합해서 사용할 수 있다.

계면활성제로서는 예를 들어 폴리옥시에틸렌라우릴에테르, 폴리옥시에틸렌스테아릴에테르, 폴리옥시에틸렌세틸에테르, 폴리옥시에틸렌올릴에테르 등의 폴리옥시에틸렌알킬에테르류, 폴리옥시에틸렌옥틸페닐에테르, 폴리옥시에틸렌노닐페닐에테르 등의 폴리옥시에틸렌알킬에테르류, 모노라우릴산소르비탄, 모노팔리탄산소르비탄, 모노스테아르산소르비탄, 모노올레산소르비탄, 트리올레산소르비탄, 트리스테아르산소르비탄 등의 소르비탄지방산에스테르류, 폴리옥시에틸렌소르비탄모노라우레이트, 폴리옥시에틸렌소르비탄모노스테아레이트, 폴리옥시에틸렌소르비탄트리올레이트, 폴리옥시에틸렌소르비탄트리스테아레이트 등의 폴리옥시에틸렌소르비탄지방산에스테르류 등의 비이온성계 계면활성제, 에프돌 EF171, EF303, EF352(신아키타 카제이(제)), 메카팩 F171, F173(다이니켄잉크(제)), 플로라미드 FC403, FC431(수미토모 3M(제)), 아사히가드 AG710, 서프론 S-382, SC101, SC102, SC103, SC104, SC105, SC106(아사히글라스(제)) 등의 불소계 계면활성제, 올가노실록산폴리머 KP341(신에프화학(제)), 마크릴산 또는 메타크릴산 (공)중합폴리머 폴리플로 No.75, No.95(교오레이샤유시(제)) 등을 들 수 있다. 이들 계면활성제중 특히 불소계 계면활성제, 실리콘계 계면활성제가 바람직하다. 계면활성제의 배합량은 본발명의 조성물중 고형분 100중량부당, 통상 2중량부 이하, 바람직하게는 1중량부 이하이다.

이 계면활성제는 단독으로 또는 몇종류를 혼합해서 첨가할 수 있다.

본발명의 레지스트용 조성물의 현상액으로서는, 수산화나트륨, 수산화칼륨, 탄산나트륨, 규산나트륨, 메타규산나트륨, 암모니아수 등의 무기알칼리류, 에틸아민, 디-n-부틸아민 등의 제1아민류, 디에틸아민, 디-n-부틸아민 등의 제2아민류, 트리에틸아민, 메틸디에틸아민 등의 제3아민류, 디메틸에탄올아민, 트리에탄올아민 등의 알코올아민류, 테트라에틸암모늄히드록시드, 테트라에틸암모늄히드록시드, 콜린 등의 제4급암모늄염, 피롤, 피페리딘 등의 환상아민류 등의 알칼리류의 수용액을 사용할 수 있다. 알칼리류의 농도는 규정농도로 0.001~1N, 바람직하게는 0.01~0.5N, 보다 바람직하게는 0.01~0.3N의 범위에서 사용된다. 상기한 알칼리류의 수용액에 이소프로필알코올 등의 알코올류, 비이온계 등의 계면활성제를 적당량 첨가해서 사용할 수도 있다.

이 현상액중에서 바람직한 것은 제4급암모늄염, 보다 바람직하게는 테트라메틸암모늄히드록시드, 콜린이다.

본발명의 레지스트용 조성물에는 필요에 따라서 흠광제, 가교제, 흡착조제 등을 배합할 수 있다. 흠광제는 기판으로부터의 황레이션을 방지할 목적이나 투광기판에 도포했을 때의 시인성을 높이기 위한 목적으로, 필요에 따라서 첨가된다. 예를 들어 「공업용 색소 기술의 시장」(CMC출판)나 염료판람(유기합성화학학회 편)에 기재된 시판의 흠광제, 예를 들어, C.I.Disperse Yellow 1, 3, 4, 5, 7, 8, 13, 23, 31, 49, 50, 51, 54, 56, 60, 64, 66, 68, 70, 82, 88, 90, 93, 102, 114, 124, C.I.Disperse Orange 1, 5, 13, 25, 29, 30, 31, 44, 57, 72, 73, C.I.Disperse Red 1, 5, 7, 13, 17, 19, 43, 50, 54, 58, 65, 72, 78, 88, 117, 137, 143, 199, 210, C.I.Disperse Violet 43, C.I.Disperse Blue 96, C.I.Disperse fluorescent Brightenign Agent 112, 135, 163, C.I.Solvent Yellow 14, 16, 33, 56, C.I.Solvent Orange 2, 45, C.I.Solvent Red 1, 3, 8, 23, 24, 25, 27, 49, C.I.Pigment Green 10, C.I.Pigment Brown 2 등을 바람직하게 사용할 수 있다. 흠광제는 통상 본발명의 조성물중의 고형분 100중량부에 대하여, 50중량부 이하, 바람직하게는 30중량부 이하, 보다 바람직하게는 10중량부 이하의 비율로 배합된다.

가교제는 포지화상을 형성하는데에 영향을 주지 않는 범위에서 첨가된다. 가교제의 첨가목적은 주로 감도 조정, 내열성의 향상, 내드라이에형성 향상 등이다.

가교제의 예로서는 멜리민, 벤조구안아민, 글리콜루릴 등에 포름알데히드를 작용시킨 화합물, 또는 그 알킬변성물, 에폭시화합물, 알데히드, 아지드화합물, 유기광산화물, 헥사메틸렌테트라아민 등을 들 수 있다. 이 가교제는 본발명의 조성물중 고형분 100중량부에 대하여, 10중량부 미만, 바람직하게는 5중량부 미만의 비율로 배합할 수 있다. 가교제의 배합량이 10중량부를 초과하면 감도가 저하되며 스팅(레지스트 잔유물)가 생겨서 바람직하지 않다.

접착조제는 주로 기판과 레지스트의 밀착성을 향상시키며, 특히 에칭공정에 있어서 레지스트가 박리되지 않도록 하기 위한 목적으로 첨가된다. 구체적으로는, 트리메틸클로로실란, 디메틸비닐클로로실란, 메틸디페닐클로로실란, 클로로메틸디메틸클로로실란 등의 클로로실란류, 트리메틸메톡시실란, 디메틸디메톡시실란, 메틸디메톡시실란, 디메틸비닐메톡시실란, 디페닐디메톡시실란, 페닐트리메톡시실란 등의 알콕시실란류, 헥사메틸디실라잔, N, N'-비스(트리메틸실릴)우레아, 디메틸트리메틸실릴아민, 트리메틸실릴이미다졸

등의 실라잔류, 비닐트리클로로실란, γ -클로로프로필트리메톡시실란, γ -아미노프로필트리메톡시실란,

γ -글리시독시프로필트리메톡시실란 등의 실란류, 벤조트리아졸, 벤조이미다졸, 이다졸, 아미다졸, 2-메르캅토벤조이미다졸, 2-메르캅토크소디미azol, 2-메르캅토헤벤조옥사졸, 우라콜, 티오우라콜, 메르캅토아미다졸, 메르캅토피리미딘 등의 복소환상 화합물이나 1,1-디메틸우레아, 1,3-디메틸우레아 등의 요소 또는 요소화합물을 들 수 있다.

이 접착조제는 본발명의 조성물중 고형분 100중량부에 대하여, 통상 5중량부 미만, 바람직하게는 3중량부 미만의 비율로 배합된다.

상기한 레지스트용 조성물을 정밀집적회로소자의 제조에 사용되는 기판(예: 실리콘/이산화실리콘 파복, 글라스기판, IT0기판 등의 투명기판 등)상에 스피너, 코우터 등의 적당한 도포방법으로 도포한 후 예비 가열하고, 소정의 마스크를 통해서 노광하고, 필요에 따라서 후가열(PEB: post exposure bake)을 하고, 현상, 린스, 건조하므로써 양호한 레지스트를 얻을 수 있다.

이하 본발명의 실시예를 나타내지만, 본발명은 이것들에 한정되는 것은 아니다. 또 %는 중량%를 나타낸다.

실시예

저분자 산분해성 용해저지화합물의 합성에 1

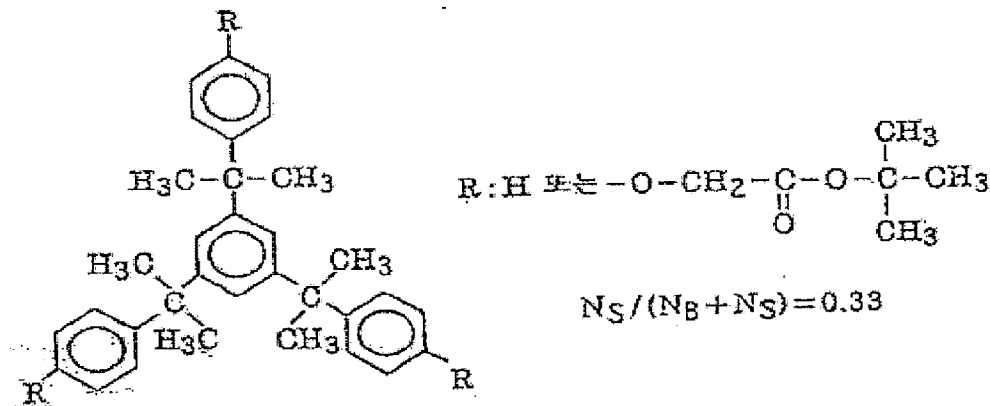
N,N-디메틸아세트아미드 120ml에 $\alpha, \alpha', \alpha''$ -트리스(4-히드록시페닐)-1,3,5-트리아소프로필벤젠 19.2g(0.040몰)을 용해한 용액에, 테트라메틸암모늄히드록시드 5수화물 23.8g(0.13몰)과 브로모아세트산t-부틸 23.4g(0.12몰)을 첨가하고, 120°C에서 7시간 교반하였다. 그후 반응혼합물을 미온교환수 1.5l에 투입하고, 아세트산에틸에서 추출하였다. 아세트산에틸용액을 감압하에서 농축건조하여 밝은 황색의 점조 고체 29g을 얻었다. NMR에 의해 이것이 화합물(a)(R은 모두 $-\text{CH}_2-\text{COO}-\text{C}_4\text{H}_9$ 기)인 것을 확인하였다(용해저지화합물(a)).

저분자 산분해성 용해저지화합물의 합성에 2

N,N-디메틸아세트아미드 120ml에 $\alpha, \alpha', \alpha'', \alpha'''$ -테트라키스(4-히드록시페닐)-1,3,5-트리에틸벤젠 14.3g(0.020몰)을 용해한 용액에, 테트라메틸암모늄히드록시드 5수화물 23.8g(0.13몰)과 브로모아세트산t-부틸 23.4g(0.12몰)을 첨가하고, 120°C에서 7시간 교반하였다. 그후 반응혼합물을 미온교환수 1.5l에 투입하고, 아세트산에틸에서 추출하였다. 아세트산에틸용액을 감압하에서 농축건조하여 밝은 황색의 분말체 22g을 얻었다. NMR에 의해 이것이 화합물(b)(R은 모두 $-\text{CH}_2-\text{COO}-\text{C}_4\text{H}_9$ 기)인 것을 확인하였다(용해저지화합물(b)).

저분자 산분해성 용해저지화합물의 합성에 3

N,N-디메틸아세트아미드 300ml에 $\alpha, \alpha', \alpha''$ -트리스(4-히드록시페닐)-1,3,5-트리아소프로필벤젠 48.1g(0.10몰)을 용해한 용액에, 테트라메틸암모늄히드록시드 5수화물 39.3g(0.22몰)과 브로모아세트산t-부틸 39.0g(0.20몰)을 첨가하고, 120°C에서 5시간 교반하였다. 아세트산 13.2g을 가하여 중화한 후 반응혼합물을 미온교환수 2l에 투입하고, 아세트산에틸에서 추출하였다. 아세트산에틸추출액을 농축하여 하기 구성의 용해저지화합물(c) 69g을 얻었다.



저분자 산분해성 용해저지화합물의 합성에 4

벤조트리아메틸암모늄히드록시드의 40% 메탄올용액 54.4g(0.13몰)을 농축건조한 후, 톨루엔 200ml에 용해하였다. 또 1,3,3,5-(4-히드록시페닐)펜탄 13.2g(0.030몰) 및 브로모아세트산t-부틸 23.4g(0.12몰)을 첨가하고, 8시간 가열환류하였다. 반응혼합물을 미온교환수로 세정하여 분액한 후 농축건조한, 결과 밝은 갈색 분말체 25g을 얻었다. NMR에 의해 이것이 화합물(d)(R은 모두 $-\text{CH}_2-\text{COO}-\text{C}_4\text{H}_9$ 기)인 것을 확인하였다(용해저지화합물(d)).

저분자 산분해성 용해저지화합물의 합성에 5

테트라메틸암모늄히드록시드의 25% 수용액 47.4g(0.13몰)을, N,N-디메틸아세트아미드 200ml에 용해하고, $\alpha, \alpha', \alpha'', \alpha'''$ -테트라키스(2,5-디메틸-4-히드록시페닐)-p-크실렌 17.6g(0.030몰) 및 브로모아세트산t-부틸

23.4g(0.12몰)을 첨가하였다. 감압하, 반응액에서 물을 증류한 후, 120℃에서 5시간 교반하였다. 그후 반응혼합물을 미온교환수 1.5l에 투입하고, 아세트산에틸로 추출하였다. 아세트산에틸용액을 감압하 농축건조하여 밝은 갈색분말체 28g을 얻었다. NMR에 의해 이것이 화합물에 (20)(R은 모두 $-\text{CH}_2-\text{COO}-\text{C}_2\text{H}_5$ 기)인 것을 확인하였다(용해저지화합물(e)).


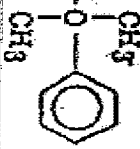

저분자 산분해성 용해저지화합물의 합성에 6

클링히드록시드의 45% 메탄올용액 32.3g(0.12몰)을 농축건조한 후, 아세톤 200ml에 용해하였다. 그런 다음, $\alpha, \alpha', \alpha''$ -트리스(4-히드록시페닐)- α, α, α' -트리메틸-p-크실렌 17.0g(0.040몰) 및 브로모아세트산-1-메틸-1-시클로헥실 28.2g(0.12몰) 및 요오드와암모늄 17.4g(0.12몰)을 첨가하고, 8시간 가열환류하였다. 반응혼합물을 미온교환수 1l에 투입하고, 추출한 점조고체를 수집하고 감압하 건조한 결과, 밝은 갈색분말체 31g을 얻었다. NMR에 의해 이것이 화합물에 (18)(R은 모두 표1중의 합성에 8에 기재된 산분해성기와 같은 기)인 것을 확인하였다(용해저지화합물(f)).

저분자 산분해성 용해저지화합물의 합성에 7~12

합성에 1~6과 동일하게 하며, 본발명의 용해저지화합물(g)~(l)을 합성하였다. 이들 용해저지화합물의 구조, 산분해성기, 사용한 암모늄히드록시드 및 N₂/N₂+N₂값을 표1에 나타내었다.

표 1 : 용해저지 화합물의 합성

합성에	용해저지 화합물	구조 (화합물의 번호)	산분해성기	사용한 식(III)의 화합물	NS/(NB+NS)
7	g	7	$-\text{CH}_2-\text{COO}-\text{C}_4\text{H}_9^t$	테트라메틸암모늄 히드록시드	0.33
8	h	15	$-\text{CH}_2-\text{COO}-\text{C}_4\text{H}_9^t$ 	테트라메틸암모늄 히드록시드	0
9	i	16	$-\text{CH}_2-\text{COO}-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_5$ 	벤질트리메틸암모늄 히드록시드	0
10	j	36	$-\text{CH}_2-\text{COO}-\text{C}_4\text{H}_9^t$	제닐트리메틸암모늄 히드록시드	0
11	k	41	$-\text{CH}_2-\text{COO}-\text{C}_4\text{H}_9^t$	테트라메틸암모늄 히드록시드	0.25
12	l	42	$-\text{CH}_2-\text{COO}-\text{C}_6\text{H}_9$ 	테트라메틸암모늄 히드록시드	0.25

산분해성기 함유 수지의 합성에 13

폴리(4-히드록시스티렌) 24.0g(중량평균분자량 25000)을 N,N-디메틸포름아미드 200ml용액에, 테트라메틸암모늄히드록시드 5수화물 10.96(0.060몰), 브로모아세트산 t-부틸 11.7g(0.060몰)을 첨가하고 120℃에서 7시간 교반하였다. 그후 반응혼합물을 미온교환수 2l에 투입하고, 석출된 침전물을 감압하 건조한 결과, 백색수지 27g을 얻었다. NMR에 의해 $-\text{CH}_2-\text{COO}-\text{C}_4\text{H}_9^t$ 가 30몰% 치환된 화합물(III)의 수지인 것을 확인하였다.

산분해성기 함유 수지의 합성에 14

테트라메틸암모늄히드록시드 25%수용액 14.6g(0.040몰)을 N,N-디메틸포름아미드 200ml용액에, 폴리(3-메틸

-4-히드록시스티렌) 26.8g(중량평균분자량 22000), 브로모아세트산-t-부틸 7.8g(0.040몰)을 첨가하였다. 감압하 반응액에서 물을 증류한 후, 120℃에서 5시간 교반하였다. 그후 반응혼합물을 미온교환수 2l에 투입하고, 석출된 침전물을 감압하에서 건조한 결과, 밝은 갈색수지 28g을 얻었다. NMR에 의해 $-\text{CH}_2-\text{COO}-\text{C}_4\text{H}_9$ 기가 20몰% 치환된 화합물에 (iv)의 수지인 것을 확인하였다.

산분해성기 함유 수지의 합성에 15

벤질트리메틸암모늄히드록시드의 4% 메탄올용액 16.7g(0.040몰)을 농축건조한 후, 마세톤 200ml에 용해하였다. 그런 다음, 4-히드록시스티렌/스티렌 = 85/15(몰비)의 공중합체(중량평균분자량 32000) 23.6g, 브로모아세트산 t-부틸 7.8g(0.040 몰)을 첨가하고, 8시간 가열환류하였다. 반응혼합물을 미온교환수 2l에 투입하고, 석출된 침전물을 감압하에서 건조한 결과, 백색수지 26g을 얻었다. NMR에 의해 $-\text{CH}_2-\text{COO}-\text{C}_4\text{H}_9$ 기가 20몰% 치환된 화합물에 (xii)의 수지인 것을 확인하였다.

산분해성기 함유 수지의 합성에 16~20

합성에 13~15도 동일하게 하여, 분발명의 용해저지화합물(g)~(i)를 합성하였다. 이들 용해저지화합물의 구조, 산분해성기, 사용한 암모늄히드록시드 및 $\text{N}_2/\text{N}_2+\text{N}_2$ 값을 표1에 나타내었다.

표 2 : 산분해기 함유 수지의 합성

합성에	산분해기 함유수지 (화합물의 번호)	중량평균분자량	사용한 식(III)의 화합물	산분해기의 치환율(몰%)
16	(ii)	25000	테트라메틸 암모늄히드록시드	40
17	(v)	23000	벤질트리메틸 암모늄히드록시드	20
18	(vx)	12000	테트라메틸 암모늄히드록시드	30
19	(xx)	16000	테트라메틸 암모늄히드록시드	20
20	(xxi)	38000	테트라메틸 암모늄히드록시드	60

표2중 화합물에 (v), (vv), (xx)의 성분의 함유율은 20몰%(xxi)에서는 40몰%이다.

비교예용 용해저지화합물의 합성에 1

본발명의 합성에 1의 테트라메틸암모늄히드록시드 5수화물대신에 탄산칼륨 18.0g(0.13몰)을 사용하고, 그 외는 합성에 1과 동일하게 하여, 반응, 후처리를 실시하였다. 밝은 황색점조고체 29g을 얻고, NMR에 의해 이것이 합성에 1과 동일한 화합물임을 확인하였다(비교예의 용해저지화합물(m)).

비교예용 용해저지화합물의 합성에 2

본발명의 합성에 3의 테트라메틸암모늄히드록시드 5수화물 대신에 탄산나트륨 23.3g(0.22몰)을 사용하고, 그 외는 합성에 3과 동일하게 하여, 반응, 후처리를 실시하였다. 그 결과 합성에 3과 동일한 화합물 69g을 얻었다(비교예의 용해저지화합물(n)).

비교예용 용해저지화합물의 합성에 3

본발명의 합성에 6의 콜린히드록시드의 45% 메탄올용액 농축건조물대신에 탄산칼륨 16.6g(0.12몰), 요오드화암모늄대신에 요오드화칼륨 19.9g(0.12몰)을 사용하고, 그 외는 합성에 6과 동일하게 하여, 반응, 후처리를 실시하였다. 그 결과 합성에 6과 동일한 화합물 31g을 얻었다(비교예의 용해저지화합물(o)).

비교예용 산분해기 함유 수지의 합성 4

본발명의 합성에 13의 테트라메틸암모늄히드록시드 5수화물대신에 탄산칼륨 8.3g(0.060몰)을 사용하고, 그 외는 합성에 13과 동일하게 하여, 반응, 후처리를 실시하였다. 그 결과 합성에 13과 동일한 수지 27g을 얻었다(비교예의 수지(xxii)).

비교예용 산분해기 함유 수지의 합성 5

본발명의 합성에 15의 벤질트리메틸암모늄히드록시드의 40% 메탄올용액 농축건조물대신에 탄산나트륨 4.2g(0.040몰), 요오드화테트라메틸암모늄대신에 요오드화나트륨 6.0g(0.040몰)을 사용하고, 그 외는 합성에 15와 동일하게 하여, 반응, 후처리를 실시하였다. 그 결과 합성에 15와 동일한 화합물 269g을 얻었다(비교예의 수지(xxiii)).

그외 유기아민을 사용한 비교합성 1

본발명의 합성에 1의 테트라메틸암모늄히드록시드 5수화물대신에 트리에틸아민 13.2g(0.13몰)을 사용하고, 그 외는 합성에 1과 동일하게 하여 반응을 실시하였다. 그러나 $\alpha, \alpha', \alpha''$ -트리스(4-히드록시페닐)-1,3,5-트리이소프로필벤젠과 브로모마세트산 α -부틸의 탈산축합반응은 일어나지 않아 원료만 회수하였다.

그외 유기아민을 사용한 비교합성 2

본발명의 합성에 1의 테트라메틸암모늄히드록시드 5수화물대신에 DBU(1,8-디아자비시클로[5.4.0]-7-운데센) 19.8g(0.13몰)을 사용하고, 그 외는 합성에 1과 동일하게 하여 반응을 실시하였다. 그러나 상기한 비교합성 1과 동일한 탈산축합반응은 일어나지 않아 원료만 회수하였다.

실시예 1~20

상기한 합성예에서 표시한 본발명의 용해저지화합물 및 수지를 사용하는 레지스트를 조제하였다. 그때의 처방을 표3에 나타낸다.

비교예 1~5

상기한 비교예의 용해저지화합물(m)~(o) 및 비교예의 수지(xii)~(xiii)를 사용하여 비교예의 레지스트를 조제하였다. 그때의 처방을 표3에 나타낸다.

표 3 : 레지스트조성물의 처방

	양카리가용성수지 (g)		광산발생제 (g)		용해저지제 (g)	
실시에 1	NOV.1	1.5	PAG4-5	0.05	a	0.50
실시에 2	NOV.2	1.5	PAG4-5	0.05	h	0.50
실시에 3	NOV.1	1.5	PAG3-5	0.05	d	0.50
실시에 4	PHS/St	1.5	PAG4-5	0.05	e	0.50
실시에 5	PHS/St	1.5	PAG4-8	0.05	b	0.50
실시에 6	PHS/AcSt	1.5	PAG4-28	0.05	l	0.50
실시에 7	PHS/OHS	1.5	PAG5-12	0.05	e	0.50
실시에 8	PHS/AcSt	1.5	PAG5-11	0.05	j	0.50
실시에 9	PHS/St	1.5	PAG5-14	0.05	g	0.50
실시에 10	PHS/OHS	1.5	PAG4-7	0.05	i	0.50
실시에 11	PHS/TBOCS	1.5	PAG4-5	0.05	f	0.50
실시에 12	(iii)	1.5	PAG4-5	0.05	k	0.50
실시에 13	(iv)	1.0	PAG4-9	0.08	—	
실시에 14	(ii)	1.0	PAG5-9	0.08	—	
실시에 15	(v)	1.0	PAG4-5	0.08	—	
실시에 16	(xv)	1.0	PAG6-15	0.08	—	
실시에 17	(xx)	1.0	PAG4-5	0.08	—	
실시에 18	(xxi)	1.0	PAG4-8	0.08	—	
실시에 19	(iii)	1.0	PAG4-5	0.08	—	
실시에 20	(xii)	1.0	PAG4-5	0.08	—	
비교예 1	NOV.1	1.5	PAG4-5	0.05	m	0.50
비교예 2	PHS/St	1.5	PAG4-5	0.05	n	0.50
비교예 3	PHS/TBOMS	1.5	PAG4-5	0.05	o	0.50
비교예 4	(xxii)	1.0	PAG4-5	0.08	—	
비교예 5	(xxiii)	1.0	PAG4-5	0.0	—	

표3에 있어서 사용되는 기호는 아래 내용을 나타낸다.

수지 ()내는 볼비

NOV. 1: m-크레졸/p-크레졸 (50/50)과 포르말린의 노불액수지 Mw = 8700

NOV. 2: m-크레졸/p-크레졸/3,5-크실레놀 (60/20/20)과 포르말린의 노불액수지 Mw = 5800

PHS/St: p-히드록시스티렌/스티렌 (85/15)공중합체 Mw = 32000

PHS/OHS: p-히드록시스티렌/o-아세톡시스티렌 (80/20)공중합체 Mw = 38000

PHS/AcSt : p-히드록시스티렌/p-아세톡시스티렌 (80/20)공중합체 Mw = 26000

PHS/TBOCS : p-히드록시스티렌/t-부톡시카로보닐옥시스티렌 (80/20)공중합체 Mw = 21000

레지스트조성물의 조제와 메탈함량의 측정

표30에 표시하는 각 소재에 4-디메틸아미노피리딘 0.01g을 가하고, 프로필렌글리콜 모노메틸에테르아세테이트 9.5g에 용해하였다. 그 후 0.2 μ m의 필터로 여과하여 레지스트용액을 작성하였다. 각 레지스트용액중의 나트륨, 칼륨함량을 원자흡광도로 측정하였다. 결과를 표4에 표시한다.

표 4 : 레지스트 조성물중의 메탈함량

	나트륨함량(ppb)	칼륨함량(ppb)
실시예 1	8	6
실시예 2	10	7
실시예 3	6	5
실시예 4	9	4
실시예 5	11	9
실시예 6	7	10
실시예 7	6	5
실시예 8	9	8
실시예 9	7	12
실시예 10	10	8
실시예 11	4	7
실시예 12	7	7
실시예 13	8	4
실시예 14	8	6
실시예 15	5	9
실시예 16	9	10
실시예 17	12	11
실시예 18	15	10
실시예 19	8	5
실시예 20	9	7
비교예 1	52	320
비교예 2	335	58
비교예 3	65	375
비교예 4	42	290
비교예 5	310	48

[레지스트 조성물의 평가]

상기한 분발명의 레지스트용액을 스핀코우터를 이용하여 실리콘 웨이퍼상에 도포하고, 120℃에서 60초간 진공흡착형 핫플레이트에서 건조하여, 두께 1.0 μ m의 레지스트막을 얻었다.

이 레지스트막에 248KrF 엑시머 레이저 스테퍼(Na = 0.45)를 사용해서 노광을 하였다. 노광후, 100℃의 진

공흡착형 핫플레이트에서 60초간 가열하고, 즉시 2.38% 테트라메틸암모늄히드록시드(TMAH)수용액에서 60초간 침지하고, 30초간 물로 린스하고 건조하였다. 이렇게 해서 얻어진 실리콘 웨이퍼상의 패턴의 감도, 해상력을 각각 아래와 같이 평가하였다. 그 결과를 표5에 나타낸다.

[감도]

감도는 0.50 μ m의 마스트패턴을 재현하는 노광량을 가지고 정의하였다.

[해상력]

해상력은 0.50 μ m의 마스트패턴을 재현하는 노광량에 있어서의 한계해상력을 나타낸다.

표 5 : 평가 결과

	감도(mJ/cm ²)	해상력(μ m)
실시예 1	23	0.32
실시예 2	22	0.30
실시예 3	27	0.30
실시예 4	18	0.26
실시예 5	26	0.28
실시예 6	18	0.26
실시예 7	32	0.28
실시예 8	31	0.30
실시예 9	24	0.30
실시예 10	23	0.30
실시예 11	28	0.28
실시예 12	20	0.26
실시예 13	45	0.34
실시예 14	36	0.38
실시예 15	46	0.34
실시예 16	44	0.38
실시예 17	47	0.34
실시예 18	48	0.38
실시예 19	42	0.34
실시예 20	43	0.34

표4로부터, 본발명의 방법으로 합성된 용해저지 화합물 또는 수지를 사용한 레지스트 조성물은 비교예의 조성물에 비해, 나트륨, 칼륨의 함량이 적다. 또 표5로부터, 본발명의 조성물은 양호한 감도, 해상력을 나타낸다.

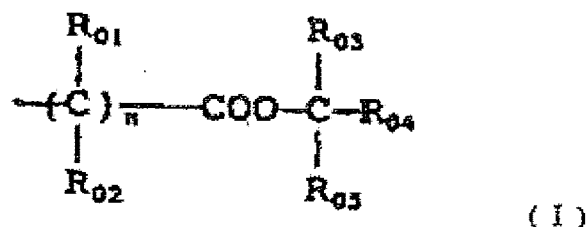
본발명의 방법으로 합성한 용해저지 화합물 또는 수지를 사용한 본발명의 레지스트 조성물은, 나트륨, 칼륨의 금속불순물 함량이 적고, 양호한 감도, 해상력을 나타낸다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

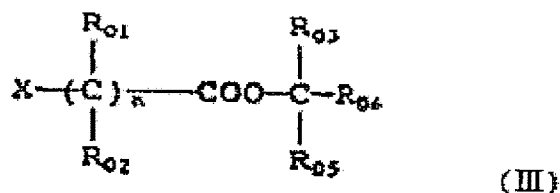
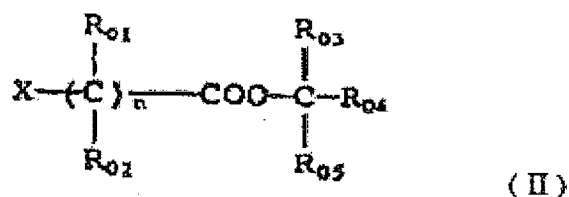
- (a) 활성광원 또는 방사선의 조사에 의해 산을 발생하는 화합물,
- (b) 물에 불용이며, 알칼리 수용액에 용해가능한 수지,
- (c) 산에 의해 분해할 수 있는 식(1)로 표시되는 알킬에스테르기를 보유하고, 알칼리 현상액 중에서의 용

해도가 산의 작용에 의해 증대하는 분자량 3000 이하의 저분자 산분해성 용해 저지화합물을 함유하고, 또 나트륨 및 칼륨의 함량이 각각 30ppb 이하이고,



(식 중 R_{01}, R_{02} 는 수소원자, 치환기를 보유해도 좋은 알킬기, 아릴기를 표시하며, $R_{03} \sim R_{05}$ 는 수소원자, 치환기를 보유해도 좋은 알킬기, 시클로알킬기, 알콕시기, 아릴기, 알케닐기, 아릴알킬기를 표시하며, $R_{03} \sim R_{05}$ 중 2개가 결합해서 고리를 형성해도 되며, n 은 1~10의 정수를 표시한다.)

상기 화합물(c)는 페놀성 수산기 또는 카르복실기를 보유하는 저분자 화합물을 식(II)의 화합물과 식(III)의 암모늄하이드록시드 존재 하에서 탈산축합반응시킴으로써 얻어지는 화합물인 포지형 화학중폭 레지스트 조성을,

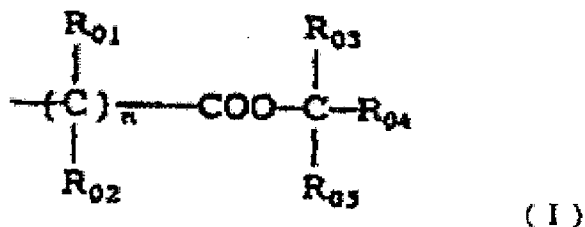


(식 중, R_{01}, R_{02} 는 수소원자, 치환기를 보유해도 좋은 알킬기, 아릴기를 표시하며, $R_{03} \sim R_{05}$ 는 수소원자, 치환기를 보유해도 좋은 알킬기, 시클로알킬기, 알콕시기, 아릴기, 알케닐기, 아릴알킬기를 표시하며, $R_{03} \sim R_{05}$ 중 2개가 결합해서 고리를 형성해도 되고, n 은 1~10의 정수를 표시하며, X 는 염소원자, 브롬원자, 요오드 원자, 옥시술폰기를 표시하며, $R_{03} \sim R_{05}$ 는 각각 수소원자, 치환기를 보유해도 좋은 알킬기, 시클로알킬기, 아릴알킬기, 알케닐기, 아릴기를 표시하며, $R_{03} \sim R_{04}$ 또는 $R_{03} \sim R_{05}$ 중 2개가 결합해서 고리를 형성해도 된다.)

청구항 2

(a) 활성광원 또는 방사선의 조사에 의해 산을 발생하는 화합물,

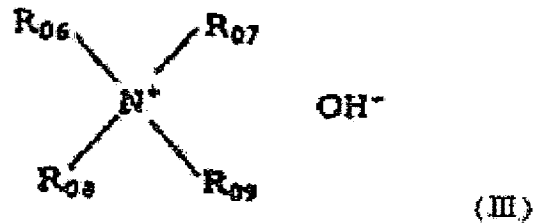
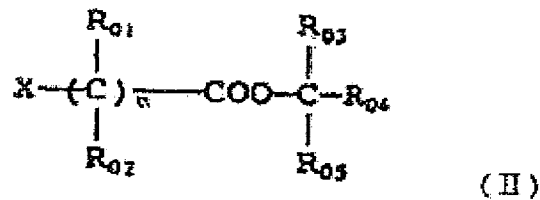
(d) 산에 의해 분해할 수 있는 식(I)로 표시되는 알킬에스테르기를 보유하고, 알칼리 현상액 중에서의 용해도가 산의 작용에 의해 증대하는 수지를 함유하고, 또 나트륨 및 칼륨의 함량이 각각 30ppb 이하이며,



(식 중 R_{01}, R_{02} 는 수소원자, 치환기를 보유해도 좋은 알킬기, 아릴기를 표시하며, $R_{03} \sim R_{05}$ 는 수소원자, 치환기를 보유해도 좋은 알킬기, 시클로알킬기, 알콕시기, 아릴기, 알케닐기, 아릴알킬기를 표시하며, $R_{03} \sim R_{05}$ 중

2개가 결합해서 고리를 형성해도 되며, n은 1~10의 정수를 표시한다.)

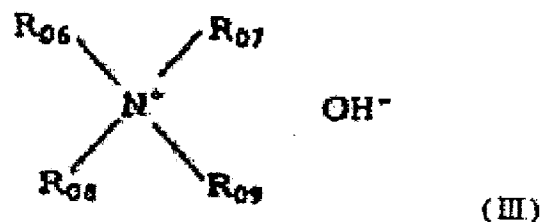
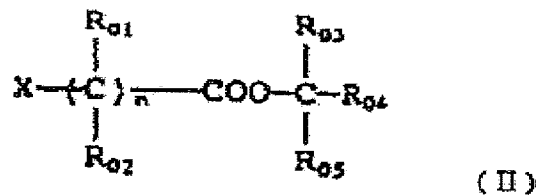
상기 수지(d)는 페놀성 수산기 또는 카르복실기를 보유하는 저분자화합물을 식(II)의 화합물과 식(III)의 암모늄히드록시드 존재 하에서 탈산축합반응시킴으로써 얻어지는 수지인 포지형 화학중폭 레지스트 조성물,



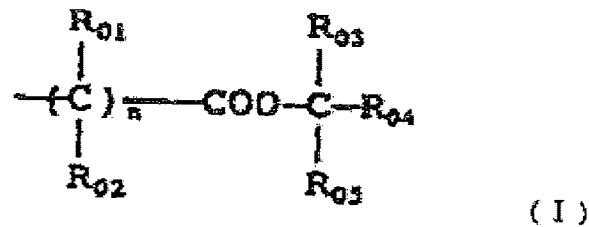
(식 중, R_{01} , R_{02} 는 수소원자, 치환기를 보유해도 좋은 알킬기, 아릴기를 표시하며, $R_{03} \sim R_{05}$ 는 수소원자, 치환기를 보유해도 좋은 알킬기, 시클로알킬기, 알콕시기, 아릴기, 알케닐기, 마랄킬기를 표시하며, $R_{06} \sim R_{09}$ 중 2개가 결합해서 고리를 형성해도 되고, n은 1~10의 정수를 표시하며, X는 염소원자, 브롬원자, 요오드 원자, 옥시술폰기를 표시하며, $R_{08} \sim R_{09}$ 는 각각 수소원자, 치환기를 보유해도 좋은 알킬기, 시클로알킬기, 아릴킬기, 알케닐기, 아릴기를 표시하며, $R_{06} \sim R_{08}$ 또는 $R_{08} \sim R_{09}$ 중 2개가 결합해서 고리를 형성해도 된다.)

청구항 3

페놀성 수산기 또는 카르복실기를 보유하는 저분자화합물을 비프로톤성 용매 중에서 식(III)의 암모늄히드록시드 존재하에서 식(II)의 화합물과 가열하여 탈산축합반응시킴으로써 산에 의해 분해할 수 있는 식(1)로 표시되는 알킬에스테르기를 보유하고, 알칼리 현상액 중에서의 용해도가 산의 작용에 의해 증대하는 분자량 3000이하의 저분자성 산분해성 용해저지화합물인 화합물(c)를 제조하는 방법.



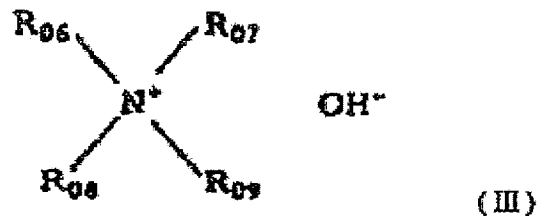
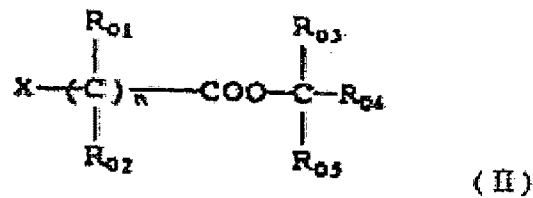
(식 중 $R_{01} \sim R_{05}$ 는 식(1)의 정의와 같고, X는 염소원자, 브롬원자, 요오드원자, 옥시술폰기를 표시하며, $R_{06} \sim R_{09}$ 는 각각 수소원자, 치환기를 보유해도 좋은 알킬기, 시클로알킬기, 마랄킬기, 알케닐기, 아릴기를 표시하며, $R_{06} \sim R_{08}$ 또는 $R_{08} \sim R_{09}$ 중 2개가 결합해서 고리를 형성해도 된다.)



(식 중, R_{01} , R_{02} 는 수소원자, 치환기를 보유해도 좋은 알킬기, 아릴기를 표시하며, $R_{03} \sim R_{05}$ 는 수소원자, 치환기를 보유해도 좋은 알킬기, 시클로알킬기, 알콕시기, 아릴기, 알케닐기, 아랄킬기를 표시하며, $R_{03} \sim R_{05}$ 중 2개가 결합해서 고리를 형성해도 되며, n 은 1~10의 정수를 표시한다.)

청구항 4

페놀성 수산기 또는 카르복실기를 보유하는 수지를 비프로톤성 용매 중에서 식(III)의 암모늄 히드록시드 존재 하에서 식(II)의 화합물과 가열하여 탈산축합반응시킴으로써, 산에 의해 분해할 수 있는 식(I)으로 표시되고, 알칼리 현상액 중에서의 용해도가 산의 작용에 의해 증대하는 상기한 수지(d)를 제조하는 방법.



(식 중 $R_{01} \sim R_{05}$ 는 식(I)의 정의와 같고, X 는 염소원자, 브롬원자, 요오드원자, 옥시술포닐기를 표시하며, $R_{03} \sim R_{05}$ 는 각각 수소원자, 치환기를 보유해도 좋은 알킬기, 시클로알킬기, 아랄킬기, 알케닐기, 아릴기를 표시하며, $R_{03} \sim R_{05}$ 또는 $R_{03} \sim R_{05}$ 중 2개가 결합해서 고리를 형성해도 된다.)

(식 중, R_{01} , R_{02} 는 수소원자, 치환기를 보유해도 좋은 알킬기, 아릴기를 표시하며, $R_{03} \sim R_{05}$ 는 수소원자, 치환기를 보유해도 좋은 알킬기, 시클로알킬기, 알콕시기, 아릴기, 알케닐기, 아랄킬기를 표시하며, $R_{03} \sim R_{05}$ 중 2개가 결합해서 고리를 형성해도 되며, n 은 1~10의 정수를 표시한다.)

